Zur Kenntnis der komplexen Verbindungen des Molybdäns und des Chroms

Oskar Burger

19 06

Zur Kenntnis der komplexen Verbindungen des Molybdäns und des Chroms.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Oskar Burger

aus Kempten.

Nördlingen 1906

C. H. Beck'sche Buchdruckerei.

DEM ANDENKEN MEINER ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0036

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Staates in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. J. Sand, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat von Baeyer und Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, für das Interesse, das sie meinen Studien entgegenbrachten, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Theoretischer Teil.

1. Molybdänverbindungen.

I. Einleitung 1

II. Historischer Teil 3

III. Ergebnisse dieser Arbeit 7

IV. Einordnung der neuen Verbindungen in das Wernersche System 17

V. Elektrochemische Beziehungen 21

2. Oxydation von Chromosalzen.

Theoretischer Teil 31

B. Experimenteller Teil.

1. Molybdän.

I. Ausführung der Elektroreduktion 42

II. Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns 44

III. Verbindungen des vierwertigen Molybdäns 51

2. Chrom 58

A. Theoretischer Teil.

1. Molybdänverbindungen.

I. Einleitung.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems sieht man, daß die Elemente dieser Serie mit wachsendem Atomgewicht immer vielseitiger in ihren chemischen Eigenschaften werden und namentlich vom Chrom an einen immer größeren Reichtum an oft charakteristisch gefärbten Verbindungsformen entfalten. Von dem genannten Element waren bis in die jüngste Zeit herein[1]) nur drei Oxydationsstufen bekannt; die Bildung von Polysäuren in der höchsten Stufe ist schon durch die Tri- und Tetrachromsäure begrenzt, beim Molybdän dagegen sind Verbindungen aller Wertigkeiten von zwei bis sechs schon lange dargestellt und die Molybdänsäure selbst besitzt eine Fähigkeit zur Kondensation, wie sie sonst nur noch der Kieselsäure eigentümlich ist.

Daß unter diesen Umständen die Chemie des Molybdäns eine verwickelte ist und noch sehr des weiteren Ausbaues bedarf, ist ohne weiteres klar; jede Arbeit, die Lücken in der Kenntnis dieses Gebietes ausfüllt, wird daher ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen.

Wenn es erlaubt ist, eine Ansicht über die künftige Entwicklung der Chemie des Molybdäns und den dabei einzuschlagenden Weg zu äußern, so wäre es die, daß erst die

[1]) Weinlandt, Berl. Ber. 38 [1905].

niederen Oxydationsstufen gründlich durchforscht und in ihren gegenseitigen Beziehungen klargelegt sein müssen, wenn man die Aufklärung der komplizierten Säuretypen des sechswertigen Molybdäns mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen will. Wie verwickelt die Verhältnisse bei diesen sein müssen, das zeigt eine neuere Arbeit von Junius,[1]) der nachweisen konnte, daß in den gewöhnlichen Paramolybdaten nicht $Mo_7 O_{24}''''''$ das Anion sein dürfte, sondern $Mo_{12} O_{41}''''''''''$; in diesen Polymolybdaten lägen demnach Moleküle vor, die sich an Größe mit denen der Eiweißkörper messen könnten.

Ähnlich kompliziert müssen die Gleichgewichtsverhältnisse in den Lösungen dieser Molybdate sein; nach Arbeiten, die in diesem Institut im Gange sind, besteht Aussicht durch Verfolgung einer Reaktion dieser Polymolybdate, nämlich durch Messung der hochmolekularen Geschwindigkeit, mit der sie aus Kaliumjodid und -jodat Jod frei machen,[2]) Einblick in die Hydratationsgleichgewichte solcher Moleküle zu gewinnen.

Die vorliegende Arbeit handelt von Verbindungen des fünf- und vierwertigen Molybdäns. Über fünfwertiges Molybdän sind schon zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, die Verhältnisse dieser Oxydationsstufe ziemlich geklärt; hinreichend viel Material liegt auch schon über dreiwertiges Molybdän vor, sehr wenig aber über das vierwertige. Fast die einzigen ganz sicher gestellten Verbindungen dieser Art, die in wäßriger Lösung erhalten wurden, sind die von Hofmann und v. d. Heidte[3]) isolierten Oxycyanide. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung, daß von einer längst bekannten Oxydationsstufe nur so wenig wasserlösliche Verbindungen bekannt sind, dürfte im folgenden eine befriedigende Erklärung finden.

Im nachstehenden soll zunächst eine kleine kritische Zusammenstellung und Sichtung des über die niedrigeren Oxydationsstufen des Molybdäns Bekannten geboten werden,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46** 428 [1905].
[2]) Berl. Ber. **38** 193 [1905].
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12** 277 [1896].

dann eine Übersicht über die eigenen Ergebnisse; daran soll sich eine Untersuchung schließen, ob und wie die neu dargestellten Körper mit der Wernerschen Theorie in Übereinstimmung zu bringen sind. Endlich sollen einige Bemerkungen über die elektrochemischen Beziehungen der Oxydationsstufen des Molybdäns unter sich und zu andern Oxydationsmitteln den Schluß bilden.

II. Historischer Teil.

1. Darstellung fünfwertigen Molybdäns.

Der Abfall der freien Energie von sechs- zu fünfwertigem Molybdän ist verhältnismäßig gering, was sich praktisch darin äußert, daß viele gelinde Reduktionsmittel leicht zu fünfwertigem Molybdän führen.

Das Chlorid $MoCl_5$, gewissermaßen die Muttersubstanz dieser Verbindungen, ist schon von Blomstrand,[1]) später von Liechti und Kempe[2]) nach verbesserter Methode auf trocknem Wege hergestellt worden, die Darstellungsweise aber umständlich und schwierig, deshalb praktisch ohne besondere Bedeutung. Guichard[3]) nimmt an, daß die braune wäßrige Lösung dieses Körpers nicht $MoCl_5$ als solches enthalte, sondern daß dieses durch Wasser zu gleichen Teilen in $\overset{IV.}{Mo}Cl_4$ und $\overset{VI.}{Mo}O_3$ zerlegt werde nach der Gleichung:

$$2\,MoCl_5 + 3\,H_2O = MoO_3 + MoCl_4 + 6\,HCl.$$

Die ganze Begründung dieser seiner Ansicht besteht darin, daß er anführt, auf Zusatz von Sodalösung entstehe zunächst keine Fällung, erst wenn die freie Salzsäure und Molybdänsäure neutralisiert sei, scheide sich ein braunes Hydrat von Molybdändioxyd aus, das er aber nicht weiter zu identifizieren vermag. Diese Anschauung ist durch die

[1]) J. f. pr. Chemie **71** 449 [1857], **77** 88 [1859].
[2]) Annalen **169** 350 [1873].
[3]) Bull. d. l. Soc. chim. [3] **25** 188 [1901].

Arbeiten Klasons[1]) als unnötig, ja direkt falsch erwiesen worden. Er konnte zeigen, daß man aus der braunen Lösung das Oxyd resp. Hydroxyd des fünfwertigen Molybdäns isolieren kann und daß nur in der Hitze durch starke Lauge eine teilweise Spaltung im Sinne von Guichards Gleichung stattfinde. Wir werden im späteren an Chilesottis[2]) und unsern Versuchen zeigen können, daß diese Spaltung tatsächlich erst in alkalischer Lösung stattfindet, daß Jonen $Mo^{\cdots\cdot}$ in wäßriger Lösung überhaupt nicht, außer in verschwindenden Beträgen existieren können.

Eine sehr bequeme Methode, in wäßriger Lösung fünfwertiges Molybdän darzustellen, bildet die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Molybdate, die Mauro und Danesi[3]) zuerst studierten. Sie fanden, daß die Reaktion so schnell und vollständig verläuft, daß sie darauf eine jodometrische Bestimmungsmethode der Molybdänsäure gründen konnten, die Friedheim und Euler[4]) neuerdings wieder als sehr genau empfahlen. Wie Jodwasserstoff wirken auch: Alkohol und Salzsäure (Rosenheim und Kalischer),[5]) Merkaptan (Klason l. c.) und Rhodanwasserstoff (Rosenheim und Morduch).[6])

Die auf solche Weise erhaltenen Lösungen bildeten das Ausgangsmaterial für viele Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, namentlich für die vom Typus $Mo\,O\,Hlg_5 \cdot \overset{I.}{Me_2}$, (wobei Hlg : Cl, Br, Fl, SCN sein kann), die Mauro,[7]) Nordenskiöld[8]) und Rosenheim[9]) dargestellt haben.

Interessant und in guter Übereinstimmung mit den elektrochemischen Beziehungen ist die Beobachtung von Wein-

---

[1]) Berl. Ber. **34** 148 [1901].
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12** 146 [1906].
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20** 507 [1899].
[4]) Berl. Ber. **28** 2061 [1895].
[5]) Dissertation. Berlin [1902].
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49** 148 [1906].
[7]) Gaz. chim. **19** 179 [1889].
[8]) Berl. Ber. **34** 148 [1901].
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49** 148 [1906].

landt und Knöll,[1]) daß auch Bromwasserstoff Molybdänsäure zur fünfwertigen Form zu reduzieren vermag, zum Unterschied von Jodwasserstoff aber nur unvollständig. Nur wenn das bei der Reduktion gebildete Brom stets sofort mit Wasserdampf abgetrieben wird, kann durch einen großen Überschuß von Bromwasserstoff die Reaktion ziemlich vollständig in diesem Sinn geführt werden. Die Erscheinung läßt sich, wie unten in einem besonderen Abschnitt skizziert werden soll, theoretisch vorausberechnen aus der Tatsache, daß das Potential einer MoO_4'', $H^{\cdot}$ | $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ Elektrode weit über dem Jodpotential, dagegen ziemlich nahe dem Brompotential liegt.

2. Darstellung dreiwertigen Molybdäns.

Schwieriger ist schon die Darstellung dreiwertigen Molybdäns, nur die kräftigsten Reduktionsmittel führen in wäßriger Lösung zu dieser Oxydationsstufe. Handerson[2]) erhielt durch Reduktion stark salzsaurer Molybdäntrioxydlösungen mit Kaliumamalgam rote Kristalle der Verbindung $\overset{III.}{Mo}Cl_6K_3 \cdot H_2O$, vermochte aber nicht, mit Natriumamalgam ein analoges Natriumsalz herzustellen, die Methode leidet wohl auch an demselben Fehler wie alle solche Reduktionen mit Amalgamen, daß die Wirkung des Reduktionsmittels durch noch so kleine Verunreinigungen sehr stark modifiziert wird. Allgemein führen Metalle mit hoher Wasserstoffüberspannung zu dreiwertigem Molybdän, so erhielt von der Pfordten[3]) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure bestimmter Konzentration, Glasmann[4]) mit Magnesium und Schwefelsäure Lösungen von $MoCl_3$ bezw. $Mo_2(SO_4)_3$, die sie mit Permanganat titrieren konnten. Chilesotti[5]) gebührt das Verdienst, in einer umfassenden Arbeit die Verhältnisse der Elektroreduktion von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44** 311 [1905].
[2]) Proc. chem. Soc. **19** 245 [1903].
[3]) Berl. Ber. **15** 1925 [1882].
[4]) Berl. Ber. **38** 604 [1905].
[5]) l. c.

sauren Molybdatlösungen klargelegt zu haben, auch er erhielt bei Anwendung von Quecksilber oder glattem Platin, also an Kathoden mit 1—0,5 Volt Überspannung stets dreiwertiges Molybdän als Endprodukt.

3. Darstellung vierwertigen Molybdäns.

Während also zahlreiche Methoden eine glatte Überführung von sechswertigem Molybdän in fünf- und dreiwertiges ermöglichen, sind in der Literatur nur wenige Angaben über Verbindungen des vierwertigen Molybdäns enthalten und auch diese sind zum Teil schwankend und widersprechen sich selbst. Ganz sicher und neuerdings von Rosenheim[1]) wieder bestätigt sind die Resultate von Hofmann und v. d. Heidte,[2]) welche komplexe Cyanide der Formel $\overset{IV.}{Mo}\,O_2 \cdot 4\,KCN \cdot x\,H_2o$ darstellten. Die Genannten benutzten die schon erwähnte Spaltung alkalischer Lösungen von fünfwertigem Molybdän in hydratisches $Mo\,O_2$ und Molybdat, brachten ersteres durch Cyankalium in Lösung und fällten dann mittels konzentrierter Lauge Körper der erwähnten Zusammensetzung aus. Natürlich kann die Ausbeute bei diesem Verfahren nie über die Hälfte der angewandten Molybdänmenge steigen, die andere Hälfte geht als Molybdat verloren. Die andern Methoden sind alle nur bei Wasserausschluß möglich, so die Darstellung von $Mo\,Cl_4$ durch Erhitzen von $Mo\,Cl_3$ im Kohlensäurestrom nach Liechti und Kempe,[3]) wobei eine entsprechende Menge $Mo\,Cl_2$ (bezw. nach Muthmann und Nagel[4]) $Mo_3\,Cl_6$) gewonnen wird, ferner die von $Mo\,J_4$ aus $Mo\,Cl_5$ und flüssigem Jodwasserstoff nach Guichard.[5]) Dieser hat auch mehrere Methoden angegeben, die zu dem Oxyd $Mo\,O_2$ führen, so das Erhitzen von Mo-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49** 148 [1906].
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12** 277 [1896].
[3]) l. c.
[4]) Berl. Ber. **31** 3009 [1899].
[5]) Ann. d. Chim. et Phys. [7] **25** 188 [1901].

lybdäntrioxyd mit Ammonmolybdat und die Elektrolyse von geschmolzener Molybdänsäure, endlich die Reduktion von MoO_3 mit Wasserstoff bei 300—470°.[1]) Die Lösungen aber, die man aus diesem Oxyd mit Mineralsäuren gewinnt, enthalten wahrscheinlich nicht, wie Blomstrandt[2]) annimmt, Salze des vierwertigen, sondern, wie schon aus der Farbe zu schließen ist, eine Mischung gleicher Teile fünf- und dreiwertigen Molybdäns. Salze des vierwertigen Molybdäns sehen nämlich meist gelb aus, die Lösungen aber sind rotbraun gefärbt, eine Färbung, die aus braun (vgl. die Färbung von $MoOCl_5(NH_4)_2$) und rot (vgl. $MoCl_6K_3$) entstanden sein kann. Außerdem steht Blomstrandts Annahme in direktem Widerspruch mit Chilesottis Ergebnissen, wie wir im folgenden noch eingehender dartun werden.

III. Ergebnisse dieser Arbeit.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ursprünglich, die bekannte qualitative Reaktion auf Molybdate mit Rhodankalium und Zinnchlorür, die schon von Braun[3]) entdeckt wurde, aufzuklären. Um aber die Verunreinigung der Lösung durch Zinn zu vermeiden, wurde die Molybdatlösung mit Hilfe des elektrischen Stromes an einer Platinkathode reduziert; es war nun ein glücklicher Umstand, daß ich die Reduktion stets von vornherein bei Gegenwart von viel Rhodanammon vornahm und nicht zuerst in salzsaurer Lösung reduzierte und dann erst Rhodanammon zusetzte. Über die Verhältnisse, die bei der Reduktion in salzsaurer Lösung vorliegen, hat nämlich gleichzeitig Chilesotti umfassende Untersuchungen angestellt, aus denen sich mit Sicherheit ableiten läßt, daß als Zwischenprodukt der Reduktion nur Jonen $Mo^{\cdots}$ auftreten, niemals aber solche von $Mo^{\cdot\cdot}$ in irgend nennenswerten Beträgen. Ich aber konnte Verbindungen des vier-

[1]) Compt. rend. **129** 722 [1899].
[2]) P. A. **6** 337.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **2** 36 [1863], **6** 86 [1867].

wertigen Molybdäns in guter Ausbeute fassen und es soll in einem späteren Abschnitt gezeigt werden, wie dieses Resultat, das mit Chilesottis Ergebnissen scheinbar in Widerspruch steht, doch gut mit ihnen in Einklang gebracht werden kann.

In den Grundzügen war unser Verfahren das folgende (genauere Angaben siehe im experimentellen Teil):

Stark saure Lösungen von Ammonmolybdat, die pro ein Grammol Molybdänsäure mindestens sechs Grammol Rhodanammon enthielten, wurden an einer glatten Platinkathode und bei einer so niedrigen Kathodenspannung reduziert, daß kein Wasserstoffgas entwickelt wird. Nachdem die für den Übergang von MoO_3 in MoO_2 berechnete Coulombzahl den Elektrolyt passiert hatte, wurde ausgeäthert, die intensiv rote ätherische Lösung von Molybdänrhodaniden mit Pyridin versetzt und das ausfallende Öl kurz mit Alkohol aufgekocht. Dabei entsteht in braunen Kristallen die in Alkohol schwer lösliche Muttersubstanz der von uns isolierten Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, das Molybdänylpyridinrhodanid $Mo(OH)_2(SCN)_3 Py_2$. Ausbeute etwa 37 g aus 30 g Ammonrhodanid. Man sieht aus dieser Zahl, daß nicht nur das Molybdän reduziert wird, sondern daß auch sonst noch Stromarbeit in beträchtlichem Maß verbraucht wird, wahrscheinlich um Rhodanwasserstoff zu Blausäure zu reduzieren.

Das alkoholische Filtrat von diesen Kristallen gibt auf Zusatz von Äther Ausscheidung eines gelblichen schweren Öles, das nach dem Lösen in wäßrigem Ammoniak und Wiederausfüllen mit Salzsäure zirka 45 g einer gelben kristallinischen Verbindung liefert, die vierwertiges Molybdän enthält und eine komplexe Säure der Zusammensetzung:

$$[Mo(SCN)_6 (C_5H_5N)_4] H_2$$

darstellt.

Durch Änderung der Einwirkungsdauer des Stromes läßt sich natürlich die Ausbeute an der einen auf Kosten der andern Substanz verbessern.

Nach einer andern Aufarbeitungsmethode kann man unter Opfern des fünfwertigen Molybdäns, ohne die Säure

isolieren zu müssen, direkt Salze der Zusammensetzung $[Mo(SCN)_6(NH_3)_4]\overset{II.}{Me}$ erhalten. Schüttelt man nämlich die rote ätherische Lösung mit wäßrigem Ammoniak, so fallen hydratische Oxyde des fünfwertigen Molybdäns, das Filtrat aber stellt eine ammoniakalische Lösung der bis jetzt noch nicht in Substanz isolierten Säure $[Mo(SCN)_6(NH_3)_4]H_2$ dar und gibt mit Metallsalzen Fällungen der obenerwähnten Zusammensetzung.

Nachdem wir so gesehen haben, auf welche Weise die Trennung der Rhodanide des vier- und fünfwertigen Molybdäns möglich ist, wollen wir uns der Betrachtung der einzelnen Verbindungen zuwenden.

Das braune Molybdänylpyridinrhodanid $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$, dessen Darstellung oben kurz skizziert wurde, wird nach dieser Methode erhalten als ein rotbraunes luftbeständiges Kristallpulver vom Schmelzpunkt (Zersetzung) 182°, das sich unter dem Mikroskop als aus kleinen rotgelben zu federförmigen Aggregaten aneinander gereihten Prismen bestehend erweist. In Wasser, Alkohol, Aceton ist der Körper schwer, in verdünnten Mineralsäuren dagegen leicht löslich; in solchen Lösungen ist das Rhodan vollständig durch Silbernitrat fällbar. Schon dieses Verhalten deutet darauf hin, daß das Salz in wäßriger Lösung zu elektrolytischem Zerfall neigt, exakt bewiesen wird dies durch die Messung der Leitfähigkeit, die zwar wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers keine große Genauigkeit erreichen kann, aber doch eindeutig zeigt, daß sich $Mo(OH)_2(SCN)_3Py_2$ wie ein ternärer Elektrolyt verhält.

Trotz der ausgesprochenen Tendenz zur Hydrolyse, die, wie wir später noch an einem besonders guten Beispiel exakt nachweisen werden, den Salzen des fünfwertigen Molybdäns eigentümlich ist, gelingt es, noch einen vierten Säurerest an Molybdän zu binden unter Ersatz einer Hydroxylgruppe. Durch Digerieren des braunen Rhodanids mit zwanzigprozentiger Schwefel- oder Salzsäure erhielt ich nämlich wohl definierte Verbindungen, die außer Rhodan noch ein Chloratom

oder eine halbe Schwefelsäure im Komplex enthalten, in glänzenden schwarzen Kristallen mit metallisch grünem Oberflächenglanz, die fein zerrieben ein violettes Pulver darstellen. Freilich ist die Bindung des vierten Säureions eine äußerst lockere, die Farbe der wäßrigen Lösung ist genau die des braunen Rhodanids, mit Chlorbarium ist die gesamte Schwefelsäure glatt ausfüllbar, nur in absolutem Alkohol löst sich die Substanz spurenweise mit violetter Farbe unverändert auf. Kocht man aber die Substanz mit Alkohol, so geht sie mit roter Farbe in Lösung und beim Abkühlen erhält man das braune Rhodanid zurück. Besonders auffallend tritt die leichte Beweglichkeit der Salzsäure bei dem Rhodanatochlorid zutage, das schon beim Waschen der Kristalle mit reinem Wasser seine Salzsäure zum Teil verliert, ebenso beim Liegen an feuchter Luft und im Vakuum.

Die Vertiefung der Färbung bei der Aufnahme eines weiteren Säurerests ist durchaus nicht überraschend, man denke nur an die stark gefärbten Kristalle des Molybdänpentachlorids und vergleiche damit die grüne Farbe des Oxychlorids von Püttbach,[1]) für das Klason die Formel $Mo\,O\,Cl_3$ wahrscheinlich gemacht hat.

Während also Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung addiert wird, wirkt er bei Ausschluß von Wasser in einer Acetonlösung auf das Rhodanid substituierend ein und verdrängt die Rhodangruppen vollständig. Der so entstehende grüne Körper hat die Zusammensetzung $Mo\,O\,Cl_3 \cdot 2\,Py\,HCl$, gehört also zum Typus der bekannten Klason-Nordenskiöldschen Salze; Nordenskiöld[2]) hat ihn schon in Händen gehabt, aber nicht analysiert. Durch Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man die Substanz in ziemlich großen grünen Kristallen von kuvertförmigem Habitus, die sich in Wasser spielend leicht lösen und zwar, wenn die Lösung sehr konzentriert ist oder sehr viel Säure enthält mit grüner,

[1]) Ann. d. Chemie **201** 123 [1880].
[2]) Berl. Ber. **34** 1572 [1901].

sonst mit brauner Farbe. Da auch die absolut alkoholische Lösung grün ist, läßt sich schließen, daß die Ursache dieser verschiedenen Färbung in der verschieden starken Hydrolyse des Körpers zu suchen ist, daß er also in den Lösungsmitteln, in denen die Hydrolyse nur in geringem Umfang statt hat, grün erscheint, in andern braun. Die Messung der Leitfähigkeit bestätigt diese Annahme in vollem Umfang, das Salz zeigt nämlich eine so hohe Leitfähigkeit, daß man sich den Komplex in Wasser vollständig elektrolytisch und zu einem hohen Betrag hydrolytisch zerfallen denken muß, wobei aber merkwürdig ist, daß diese ganz säurearmen Produkte noch wasserlöslich zu sein scheinen. In der Tat beobachtet man aber, wenn man stark verdünnte Lösungen stehen läßt, nach längerer Zeit eine allmähliche Ausscheidung brauner Flocken, wahrscheinlich aus Molybdänylhydrat,[1]) dem letzten Produkt der Hydrolyse bestehend. Demnach hat man also die Reihe:

$$Mo\ Cl_5 \rightarrow Mo\ O\ Cl_3 \rightarrow Mo\ O\ (OH)_3$$

Der erste Übergang findet momentan beim Lösen des Pentachlorids in Wasser statt, der zweite dagegen langsam und nur in verdünnten Lösungen annähernd vollständig. Dementsprechend bemerkt man auch ein allmähliches Ansteigen des Leitfähigkeitswertes beim längeren Stehenlassen einer Lösung des grünen Chlorids.

Ein Zwischenprodukt, das zwischen der zweiten und dritten Phase steht, ließ sich noch in kristallisierter Form isolieren. Das grüne Chlorid löst sich in Sprit zunächst scheinbar unverändert auf, bald aber beginnt die Hydrolyse und dann scheiden sich allmählich kleine kupferrote Kristalle aus, die nach der Analyse die Zusammensetzung $Mo\ (OH)_3\ Cl_2\ Py$ besitzen. Der Körper entsteht also durch Verlust von Salzsäure und Pyridin aus dem grünen Chlorid und läßt sich umgekehrt durch Zugabe von Pyridin und Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung wieder in den ersten überführen.

[1]) Klason l. c.

Die obige Hydrolysierungsreihe von Molybdänpentachlorid läßt sich also ergänzen zu:

$$Mo\,Cl_5 \rightarrow Mo\,O\,Cl_3 \rightarrow Mo\,(OH)_3\,Cl_2 \rightarrow Mo\,O\,(OH)_3$$

Einer ganz neuen Klasse von komplexen Verbindungen gehören die von mir isolierten Salze des vierwertigen Molybdäns an. Die gelbe Säure, deren Darstellung oben angegeben ist, läßt sich in reiner Form gewinnen, wenn man ihre Lösung in verdünnter Kalilauge mit Kohlensäure sättigt, und zwar scheidet sie sich unter diesen Bedingungen in kleinen gelben Kristallen ab, die nach der Analyse die Zusammensetzung $[Mo\,(SCN)_6\,Py_4]\,H_2$ haben. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, Alkohol verwandelt sie momentan in ein klares gelbes Öl, das sich in der Hitze in überschüssigem Alkohol löst, beim Abkühlen aber wieder als solches erscheint; möglicherweise liegt in dem Öl ein Ester der Säure vor.

Die Natur der Verbindung als Säure gibt sich einmal daran zu erkennen, daß sie, wie schon erwähnt, aus ihren alkalischen Lösungen durch Ansäuern fällbar ist, dann aber auch daran, daß sie mit Basen wohl definierte Salze liefert, so mit Pyridin in methylalkoholischer Lösung ein prachtvoll kristallisierendes Pyridiniumsalz der Zusammensetzung:

$$[Mo\,(SCN)_6\,Py_4]\,H_2\,Py_2$$

Das Salz ist in Wasser ebenfalls schwer löslich, leicht aber in Alkohol, doch neigt es, wenn auch weniger als die freie Säure, dazu, sich aus dieser Lösung als Öl abzuscheiden. Da man aber bei Zusatz von etwas Pyridin es stets in schönen Kristallen erhält, so beruht die Verflüssigung in reinem Alkohol jedenfalls darauf, daß zwei Pyridingruppen leicht abdissoziieren, während die zurückbleibende freie Säure sich dann wie oben ölig ausscheidet. Bei Gegenwart von genügend viel Pyridin erscheint das Gleichgewicht natürlich stark nach der Salzseite verschoben.

Daß diese zwei Pyridingruppen in dem Salz eine andere Stellung einnehmen als die vier andern, zeigt sich auch darin,

daß sie leicht durch zwei Atome Silber zu ersetzen sind. Löst man nämlich das Pyridiniumsalz in Pyridin auf und gibt eine methylalkoholische Silbernitratlösung zu, so erhält man in schönen gelben Würfeln das Silbersalz

$$[Mo\ (SCN)_6\ Py_4] \cdot Ag_2$$

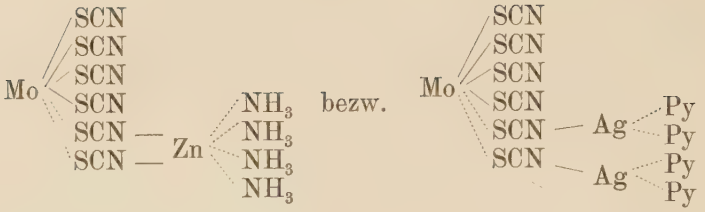
Bei diesen Umsetzungen bleibt also die Kombination $[Mo\ (SCN)_6\ Py_4]$ stets unverändert und spielt die Rolle eines zweiwertigen Säureradikals. Dagegen wird bei der Einwirkung stark ammoniakalischer Metallsalzlösungen das gesamte Pyridin durch Ammoniak verdrängt und man erhält die Metallsalze einer ganz analogen Molybdänammonrhodansäure, so aus ammoniakalischen Lösungen von Zinkchlorid und der Pyridinsäure das gelbe kristallisierte Salz:

$$[Mo\ (SCN)_6\ (NH_3)_4]\ Zn,$$

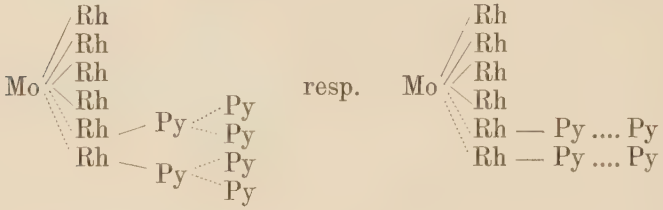
das sich aus konzentriertem Ammoniak sehr gut umkristallisieren läßt und in prachtvollen gelben Nadeln erhalten wird. In Wasser und Alkohol ist der Körper ganz unlöslich, leicht in ganz verdünnter Salpetersäure. Kocht man ihn mit Wasser, so entweicht Ammoniak und braune Flocken scheiden sich ab, die Säure $Mo\ (SCN)_6\ H_2$ ist demnach unbeständig.

Analoge Salze von Nickel, Kupfer und Silber werden auf die gleiche Weise erhalten, erstere sind grün, letzteres gelb. Das Nickelsalz ist zum Unterschied vom Zinksalz auch in konzentriertem Ammoniak unlöslich, so daß es nicht umkristallisiert werden kann, das Kupfersalz verliert leicht, schon beim Waschen mit Wasser Ammoniak und wird braun, das Silbersalz zersetzt sich schnell am Licht unter Abscheidung metallischen Silbers.

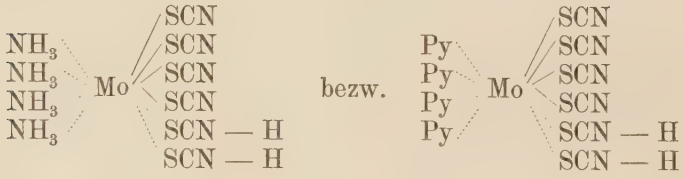
Ich habe die Salze bisher stets so formuliert, daß Pyridin und Ammoniak stets in direkter Bindung mit dem Molybdänatom stehen. An und für sich aber erscheint es zunächst wahrscheinlicher, daß die vier Basenmoleküle mit dem Metallatom zusammen einen Komplex bilden, Molybdän mit den sechs Rhodanresten den andern, so daß wir zu den Formeln kämen:



Demnach wären diese Metallsalze also Vereinigungen der Säure $[Mo(SCN)_6]H_2$ mit den Ammoniakbasen $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ bezw. $[Ag\,Py_2]OH$. Das Pyridinsalz und die freie Säure wären dann aufzufassen als überbasische Salze, wie solche bei Ammoniak bekannt sind und zu formulieren:



Diese Formeln haben nun freilich den Vorzug, die leichte Beweglichkeit der vier Basenmoleküle, den leichten Ersatz von Pyridin durch Ammoniak zu erklären. Aber ganz unmöglich ist es anzunehmen, daß ein überbasisches Salz obiger Zusammensetzung aus einer ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern ausgeschieden werden kann. Diese Beobachtung zwingt uns dazu, anzunehmen, daß die vier Basenmoleküle mit zum Komplex des Molybdäns gehören und dementsprechend zu formulieren:



Einen ganz analogen Fall leichter Ersetzbarkeit von Pyridin durch Ammoniak hat Werner[1]) in jüngster Zeit an dem sonst äußerst beständigen Komplex des Kobaltitetrapyridinchlorids gefunden.

Die Bestimmung der Oxydationsstufe dieser Verbindungen war mit Schwierigkeiten verbunden, da die Anwesenheit von Rhodan eine direkte Titration des Molybdäns mit Permanganat nicht zuließ. Versuche, den Komplex durch heiße Natronlauge zu zerstören, mit Silbernitrat das Rhodan auszufüllen und dann mit Permanganat zu titrieren, hatten keinen Erfolg, da Rhodan beim Kochen mit Alkalien rasch verseift wird und beim Ansäuern dann ein reichlicher Niederschlag von Molybdänsulfid ausfällt. Es wurde dann versucht, die Rhodangruppen in einer Lösung der Säure in Aceton durch Chlorwasserstoff zu verdrängen, also die Methode, die beim braunen Rhodanid des fünfwertigen Molybdäns zum Ziel geführt hatte, auf diese Verbindung zu übertragen. Allein statt der erwarteten Verbindung $(Mo\ Cl_6)\ H_2$ erhielt ich ein ganz eigentümlich zusammengesetztes saures Salz der Formel $[Mo\ (SCN)_6\ Py_4 \mid H_2\ Py + 2\ H\,Cl$, das durch Äther in schönen honiggelben Kristallen ausgefällt wird. Die Bildung dieses Körpers ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, ein kleiner Teil der Säure werde durch den Chlorwasserstoff zerstört und das dadurch frei werdende Pyridin beteilige sich an dem Aufbau der neuen Verbindung. Die Rhodangruppen sitzen eben viel zu fest im Komplex, als daß sie sich ohne vollständige Sprengung desselben entfernen ließen. Das fünfte Pyridinmolekül und die zwei Salzsäuregruppen erscheinen dagegen nur leicht gebunden, bei wiederholtem Umkristallisieren des Körpers aus Alkohol erhält man schließlich wieder Ausscheidung des bekannten gelben Öls, das auch aus der freien Säure mit Alkohol entsteht.

Auf indirektem Wege aber läßt sich der Nachweis führen, daß nur vierwertiges Molybdän in den Verbindungen enthalten

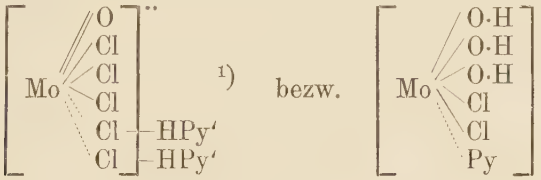
[1]) Berl. Ber. **39** 1538 [1906].

sein kann, weil alle andern Oxydationsstufen nicht in Betracht kommen können; und zwar fünfwertiges nicht, weil die Ausbeute am braunen Rhodanid um so geringer und die an der gelben Säure um so größer wird, je länger man reduziert, woraus man auch schließen muß, daß die Wertigkeit unter fünf sein muß. Dreiwertigkeit ist deswegen ausgeschlossen, weil aus einer nach den Angaben von Chilesotti hergestellten Lösung von Molybdäntrichlorid, die nach dem Permanganatverbrauch mindestens neunundneunzig Prozent des gesamten Molybdäns als $MoCl_3$ enthielt, nach Zusatz von Rhodanammon eine grüne Lösung entstund, die weder bei der Verarbeitung auf die Pyridinrhodanatosäure noch beim Versuch der Darstellung des gelben Zinksalzes die mindeste Ausbeute gab. Als aber die grüne Rhodanidlösung einige Stunden in offener Schale an der Luft gestanden, ließen sich beträchtliche Mengen des Zinksalzes aus ihr gewinnen. Damit war der Beweis geführt, daß auch zweiwertiges Molybdän nicht in diesen Salzen enthalten sein kann, da nur die Oxydation durch Luftsauerstoff es ermöglicht haben konnte, daß nun die Gewinnung des Zinksalzes gelang.

Zum Schluß fand sich aber doch noch eine Methode, welche eine direkte Titration des Molybdäns gestattete. Durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure läßt sich nämlich aus dem Zinksalz schließlich aller Rhodanwasserstoff austreiben und man bekommt nach mehrstündiger Einwirkung Lösungen, die nach dem Zusatz von Mangansulfat mit Permanganat titriert werden konnten und das erwartete Resultat gaben, nämlich einen Sauerstoffverbrauch entsprechend dem für den Übergang von MoO_2 in MoO_3 berechneten. Es ist hier natürlich sehr fraglich, ob in der Lösung tatsächlich $MoCl_4$ anwesend ist, viel wahrscheinlicher ist es in $MoCl_3$ und $MoOCl_3$ gespalten, worauf auch der Farbenumschlag (die Lösung wird beim Erhitzen mit Salzsäure rot) hindeutet; auf das Ergebnis der Titration hat eine solche Selbstoxydation natürlich keinen Einfluß.

IV. Einordnung der neuen Verbindungen in das Wernersche System.

Die Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns lassen sich ziemlich glatt in das Wernersche System einpassen. Man darf wohl annehmen, daß das Molybdän ebenso wie das ihm nahestehende Chrom auch die Koordinationszahl sechs aufweist und kann das grüne Molybdänylchlorid und das braune basische Chlorid folgendermaßen formulieren:



Von Komplexen im gewöhnlichen Sinn des Wortes darf man hier ja eigentlich gar nicht reden, da schon beim Lösen in Wasser ein nahezu vollständiger Zerfall eintritt und sowohl Molybdän als Chlor alle ihre gewöhnlichen Reaktionen zeigen. Aus der Leitfähigkeitsmessung kann man mit ziemlicher Sicherheit auf die folgenden Reaktionen schließen:

$$\text{I.}\quad \left[\mathrm{Mo}\overset{\mathrm{O}}{\mathrm{Cl}_5}\right](\mathrm{HPy})_2 \rightarrow (\mathrm{Mo\,O})''' + 5\,\mathrm{Cl}' + 2\,\mathrm{HPy}^{\cdot}$$

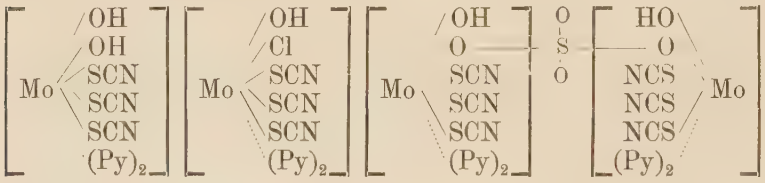
$$\text{II.}\quad \left[\mathrm{Mo}\overset{\mathrm{O}}{\mathrm{Cl}_5}\right](\mathrm{HPy})_2 + 3\,\mathrm{H_2\,O} \rightarrow \mathrm{Mo}\overset{\mathrm{O}}{(\mathrm{OH})_3} + 2\,\mathrm{Py} + 5\,\mathrm{Cl}' + 5\,\mathrm{H}^{\cdot}$$

Die erste Gleichung veranschaulicht den elektrolytischen, die zweite den hydrolytischen Zerfall des grünen Chlorids.

Schwieriger ist schon die Anwendung des Wernerschen Schemas auf das braune Rhodanid; man könnte diese Verbindung wohl als Analogon des grünen Chlorids auffassen, das nur noch ein Kristallwasser mehr enthielte und formulieren:

¹) Sauerstoff besetzt nach Werner nur eine Koordinationsstelle.

aber aus der glatten Reaktion mit Salz- und Schwefelsäure scheint mir hervorzugehen, daß in dem Körper zwei Hydroxylgruppen enthalten sind. Einer Rhodangruppe eine exzeptionelle Stellung außerhalb des Komplexes anzuweisen, scheint nicht angängig, da bei der Einwirkung von andern Säuren doch zunächst diese und nicht die sicher im Komplex stehende Hydroxylgruppe ersetzt werden müßte. So bleibt, wenn man die Koordinationszahl sechs nicht überschreiten will, schließlich nur übrig die Annahme Werners, daß Wasser unter Umständen als Doppelmolekül in einen Komplex eintreten könne, auf das Pyridin zu übertragen und für die Rhodanide folgende Formeln aufzustellen:



Was oben über die Beständigkeit des Komplexes gesagt ist, gilt in vollem Umfang auch von den Rhodaniden.

Mit Hilfe dieser allerdings etwas gezwungenen Theorie ließen sich auch Formeln für die hochkomplexe gelbe Säure und ihre Derivate aufstellen, die an schon bekanntes anknüpfen. Vom vierwertigen Molybdän ist nämlich schon eine Verbindung bekannt, das Molybdänecyanidcyankalium [1]) Mo Cy_8 K_4, bei dem Werner selbst die Koordinationszahl acht als wahrscheinlich annimmt.[2]) Ähnliche Verbindungen scheinen auch beim Eisen bekannt zu sein, z. B. Ferrocyankalium, das

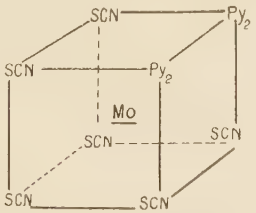
[1]) Chilesotti. Rivista Tecnica IV. 4. 7. [1904].

[2]) Werner, Neuere Anschauungen S. 74.

mit zwei Molekülen Ammonchlorid einen sehr beständigen Komplex bildet. Dementsprechend ließe sich für unsere Körper die Konstitution annehmen:

$$\left[\begin{matrix} & (SCN)_6 \\ Mo & (Py)_2 \\ & (Py)_2 \end{matrix}\right] \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

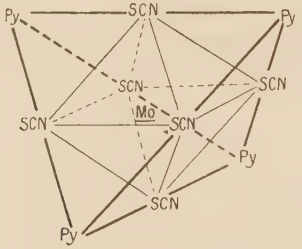
Werner hat räumliche Vorstellungen entwickelt und als „Bedeckungsfiguren“ Tetraeder und Oktaeder eingeführt, d. h. er dachte sich die im Komplexe sitzenden Moleküle und Atome gleichmäßig den Raum direkt an der Oberfläche des Zentralatoms erfüllend. Was liegt nun näher als diese Ideen auf die Komplexe mit der Koordinationszahl acht auszudehnen und als neue Bedeckungsfigur den Würfel einzuführen. Man käme dann für unsere gelbe Säure zu folgendem räumlichen Bild:



Diese Annahme führt aber zu zwei Schlüssen, die dem experimentellen Befund direkt widersprechen. Erstens lassen sich nach dieser Formel drei Isomere erwarten, je nachdem sich die zwei Pyridindoppelmoleküle benachbart, diagonal oder diametral gegenüberstehen, eine solche Isomerie war aber nicht aufzufinden. Dann aber ist nach diesem Bild anzunehmen, daß die Bindung der acht Komplexmoleküle eine vollkommen gleichwertige sein müßte, was wieder nicht zutrifft; denn, wie schon oben erwähnt, lassen sich die vier Basenmoleküle relativ leicht bewegen, Ammoniak geht schon beim Kochen mit Wasser, Pyridin beim Lösen in Kalilauge heraus. Rhodan dagegen sitzt äußerst fest im Kern, läßt sich durch Chlorwasserstoff in der Kälte überhaupt nicht verdrängen, sondern erst in der Hitze und auch dann erst nach

langem Kochen vollständig und nicht ohne gänzliche Zerstörung des Komplexes. Diese Beobachtungen haben mich nun auf die folgende Vorstellung von der Natur des vorliegenden Komplexes gebracht.

Ich denke mir die sechs Rhodanmoleküle zunächst dem Zentralatom angeordnet, so daß sie die Ecken eines diesem umbeschriebenen Oktaeders besetzen, die vier Basenmoleküle aber in einer zweiten Sphäre gleichmäßig um das Oktaeder der Rhodangruppen verteilt. Damit die Symmetrie der Anordnung eine möglichst hohe bleibt, nehme ich an, daß sie die Ecken des Tetraeders besetzen, das aus dem Oktaeder durch hemiedrische Ausbildung seiner Flächen hervorginge.



Dieses räumliche Bild wird allen an den gelben Körpern beobachteten Eigenschaften gerecht. Da die Verteilung der Moleküle in ihren Sphären eine gleichmäßige ist, kann keinerlei Isomerie auftreten. Die Reste von Partialvalenz, die vom Zentralatom durch die Lücken der ersten Sphäre ausstrahlen, können natürlich keine erheblichen Beträge mehr erreichen, die vier Pyridingruppen hängen also nur relativ locker mit dem Molybdän zusammen. Endlich vermeidet diese Formel die Annahme von Doppelmolekülen des Pyridins, die doch als eine etwas ad hoc gemachte erscheint.

Diese Theorie geht nun freilich einen Schritt über das Wernersche Schema hinaus, indem hier die Koordinationszahl zehn angewendet wird, aber es wird wohl nicht schwer fallen, weitere ähnliche Fälle beizubringen. Der Grundgedanke Werners, daß das Zentralatom den Raum um sich her in

gesetzmäßiger Weise zu erfüllen bestrebt ist, bleibt ja auch hier bestehen, nur die Verteilung der Partialvalenz ist eine neuartige.

Eine Theorie wie die Werners hat ihren Zweck erreicht, wenn sie zu neuen Versuchen und Entdeckungen Anlaß gibt oder wenn sie eine übersichtliche zusammenfassende Systematik ermöglicht. Es ist aber nicht im Sinne einer Theorie gelegen, vielmehr geeignet, sie in Mißkredit zu bringen, wenn man versucht, alle neueren Beobachtungen mit mehr oder weniger Gewalt und Künstelei in das einmal gewählte Schema einzupassen, man muß vielmehr immer darauf sehen, ob nicht experimentelle Befunde einen weiteren Ausbau der Theorie oder auch eine gänzliche Änderung erheischen.

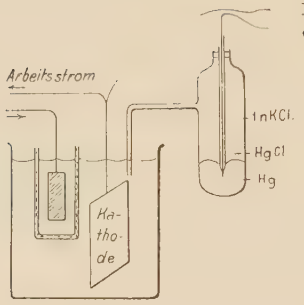
V. Elektrochemische Beziehungen.

Aus den Messungen, die Chilesotti[1]) an elektrolytisch reduzierten Molybdänsäurelösungen vorgenommen hat, lassen sich interessante Beziehungen über die oxydierende Kraft der Molybdänsäure ableiten, die diese gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln zeigt.

Chilesotti bediente sich bei seinen Versuchen der im folgenden kurz zu beschreibenden Anordnung.

Er reduzierte stets stark saure Lösungen, die 3,5 Prozent MoO_3 enthielten, an einer glatten Platinkathode. Von Zeit zu Zeit wurde der Arbeitsstrom unterbrochen, eine Probe der Kathodenlösung herauspipettiert und der Permanganatverbrauch derselben bestimmt. Hierauf wurde stets das Kathodenpotential gegen eine 1 Normal Kalomelelektrode durch Kompensation mit einem Normalelement gemessen. Umstehende Skizze soll die benützte Anordnung veranschaulichen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12** 173 [1906].



Potential der Kathode wird hier durch Kompensation gemessen.

Chilesotti hat nun alle Potentiale auf Ostwalds absoluten Nullpunkt umgerechnet, wir wählen statt dessen als bequemere Bezugselektrode die Nernstsche 1 normal Wasserstoffelektrode (Wasserstoff von einer Atmosphäre Spannung gegen Wasserstoffionen der Konzentration 1). Aus den zahlreichen Messungen Chilesottis greifen wir zwei Versuchsreihen heraus.

Beim ersten Versuch war die Konzentration der Salzsäure neunfach normal und die Lösung enthielt wie stets 3,67 Prozent Molybdänsäure. Die unter der Rubrik Permanganatverbrauch angegebenen Zahlen bezeichnen die Anzahl der Kubikzentimeter, die die jeweils herausgenommene Probe zu ihrer Oxydation zur sechswertigen Form gebraucht. Ist die Lösung vollständig reduziert, so bleibt dieser Wert konstant gleich 21,16 cm^2, da dann alles Molybdän als $Mo\,Cl_3$ in Lösung ist, demnach ist die Oxydationsstufe $\overset{V.}{Mo}$ erreicht bei einem Verbrauch von $\frac{21{,}16}{3}$ $cm^2 = 7{,}05$ cm^2 Kaliumpermanganat.

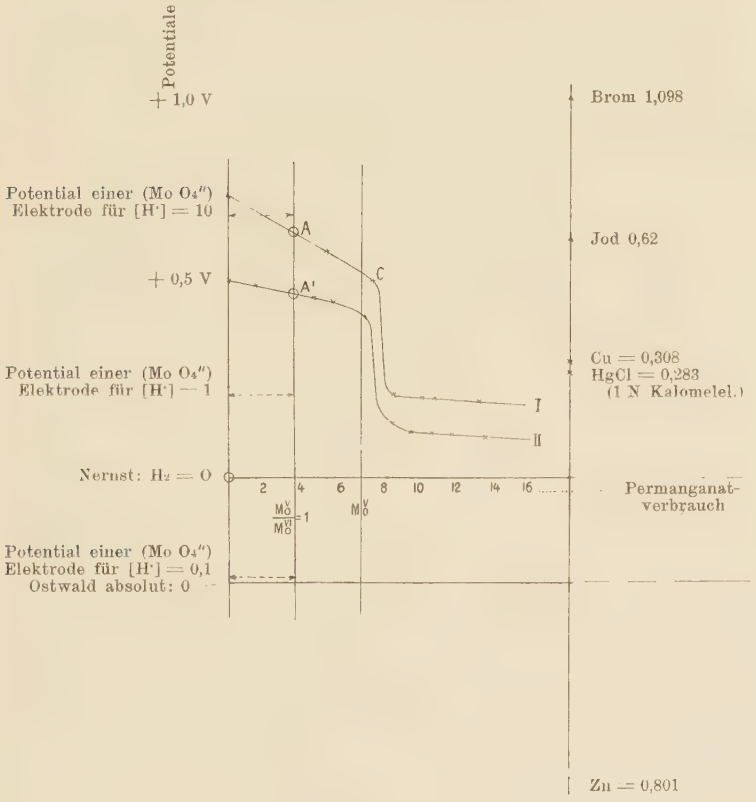
Die Potentiale π sind, wie schon oben bemerkt, alle auf die normale Wasserstoffelektrode bezogen, daher sämtlich um 0,277 niedriger als die Chilesottis.

$Mn\,O_4\,K$ verbr.	0	3,6	5,45	7,59	8,71	10,22	10,9	11,87	13,23	21,16
π in Volt.	0,742	0,648	0,606	0,516	0,217	0,211	0,209	0,212	0,204	0,129

Bei einem zweiten Versuch war die Konzentration von $Mo\,O_3$ die gleiche, die Salzsäure aber nur vierfach normal.

$Mn\,O_4\,K$ verbr.	0	1,7	4,4	5,55	7,15	8,22	9,45	10,6	11,52	13,36 ... 21,16
π in Volt.	0,517	0,503	0,490	0,465	0,425	0,156	0,120	0,119	0,119	0,111 ... 0,8

Trägt man die Permanganatwerte als Abszissen, die Kathodenpotentiale als Ordinaten auf, so erhält man nachstehendes Diagramm der zwei Reduktionsvorgänge; in dieses sind zum Vergleich noch einige andere allgemein wichtige Potentiale eingezeichnet, die sämtlich auch auf die Nernstsche 1 normal Wasserstoffelektrode bezogen sind.



Das Potential eines Platinblechs, das in eine Molybdatlösung mit den Konzentrationen $[Mo\,O_4'']$, $[H^{\cdot}]$ und $[Mo^{\cdot\cdot\cdot}]$ eintaucht, gegen eine beliebige Bezugselektrode ist nach der Nernstschen Formel gegeben durch den Ausdruck

$$\pi = \pi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[Mo\,O_4''] \cdot [H^{\cdot}]^8}{[Mo^{\cdot\cdot\cdot}]}$$

wo π_0 das Potential gegen dieselbe Bezugselektrode ist, wenn der Ausdruck hinter dem Zeichen ln gleich 1 ist, denn dann ist $\pi = \pi_0$.

(Eine absolut exakte Berechnung von π_0 aus den Messungen Chilesottis ist freilich vorläufig noch nicht möglich aus folgenden Gründen:

1. Es liegen nicht Jonen $Mo\,O_4''$ vor, sondern z. T. Polymolybdationen $Mo_{12}\,O_{41}''''''$

2. Die Konzentration der Jonen $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ ist nicht bekannt, die smaragdgrüne Farbe der reduzierten Lösungen deutet auf die Anwesenheit von Jonen $Mo\,O^{\cdot\cdot\cdot}$ hin.

3. Der Dissociationsgrad der Salzsäure ist nicht genau bekannt.

Diese drei Fehlerquellen bedingen sehr bedeutende Ungenauigkeiten in den Angaben der absoluten Konzentrationen, da aber in die Rechnung stets nur das Verhältnis der Konzentrationen von $Mo\,O_4''$- und $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$-jonen eingeht, sind dieselben nicht so sehr wirksam.)

Zunächst soll die Richtigkeit obiger Gleichung an den mitgeteilten Messungsreihen Chilesottis kontrolliert werden.

Aus Kurve I und II seien die Punkte herausgegriffen, die dem Zustand der Lösung entsprechen, wo nach Maßgabe des Permanganatverbrauches gerade die Hälfte des gesamten Molybdäns in die fünfwertige Form übergegangen ist. Diese Punkte sind in den bezüglichen Kurven mit A und A' bezeichnet, in diesem Augenblick ist das Verhältnis von fünf- zu sechswertigem Molybdän gleich $1:1=1$, also wird auch der Wert des Quotienten $\frac{[Mo\,O_4'']}{[Mo^{\cdot\cdot\cdot}]}$ sehr nahe gleich 1 sein. Bei A ist die Konzentration der Salzsäure ziemlich genau gleich $9 - \frac{36{,}7}{144} \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 = 8{,}62$, bei A' gleich $4 - \frac{36{,}7}{144} \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 = 3{,}62$ Grammole pro Liter.

(Der Grund, weshalb diese Korrektur angebracht wurde, ist kurz der folgende: $\frac{36{,}7}{144}$ Grammole $Mo\,O_3$ waren ursprüng-

lich im Liter vorhanden, $\frac{36{,}7}{144} \cdot \frac{1}{2}$ sind jetzt als $\overset{v.}{Mo}$ da, jedes $\overset{v.}{Mo}$ bindet 3 Cl, da man annehmen darf, daß das fünfwertige Molybdän größtenteils als $\overset{o}{Mo}Cl_3$ in Lösung ist.)

Nun ist die Differenz $\pi_A - \pi_{A'}$, wie sich aus dem Diagramm entnehmen läßt, 0,163 Volt, während nach der Theorie $\pi_A - \pi_{A'}$ sich aus folgenden Gleichungen berechnen läßt:

$$\pi_A = \pi_0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 1 \cdot 8{,}62^8$$

$$\pi_{A'} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln 1 \cdot 3{,}62^8$$

subtractione $\pi_A - \pi_{A'} = \frac{RT}{F} \cdot 8\ (\ln 8{,}62 - \ln 3{,}62)$

$= 0{,}0599 \cdot 8\ (\lg 8{,}62 - \lg 3{,}62)$

$\pi_A - \pi_{A'} = 0{,}1801$ Volt in guter Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Wert 0,163 Volt.

Nachdem so die Gültigkeit der obigen Formel genügend gezeigt ist, kann nun das Normalpotential einer MoO_4'' Elektrode π_0 berechnet werden. Es wird nämlich:

I. Gleich. $\pi_0 = \pi_A - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 1 \cdot 8{,}62^8$ (aus Kurve I)

Setzt man die Zahlenwerte ein, so kommt:

$\pi_0 = 0{,}2017$ Volt.

II. Gleich. $\pi_0 = \pi_{A'} - \frac{RT}{F} \cdot \ln 1 \cdot 3{,}62^8$ (aus Kurve II)

Setzt man die Zahlenwerte ein, so kommt:

$\pi_0 = 0{,}2193$ Volt.

Also Mittel für $\pi_0 = 0{,}21$ Volt.

Das so gewonnene Molybdänpotential soll nun mit dem Potential einer Jodelektrode verglichen werden.

Das Potential einer solchen gegen eine beliebige Bezugselektrode ist allgemein gegeben durch den Ausdruck

$$\pi' = \pi'_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[J_2]}{[J']^2}$$

und zwar ist es für $[J_2] = 1$ Normal (eine Konzentration, die natürlich praktisch nicht zu erreichen ist) und $[J'] = 1$ bei 25° nach einer Arbeit von W. Maitland[1]) gleich 0,625 Volt, bezogen auf eine Nernstsche Wasserstoffnormalelektrode.

Bringt man Molybdänsäure mit starker Jodwasserstoffsäure zusammen, so findet Ausscheidung von Jod und Bildung fünfwertigen Molybdäns statt, die Umsetzung wird aber, wenn man das ausgeschiedene Jod im Reaktionsraum läßt, nicht quantitativ sein, sondern zu einem Gleichgewicht führen, wie es nachfolgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\ Mo\ O_4'' + 16\ H^{\cdot} + 2\ J' \rightleftharpoons 2\ Mo^{\cdot\cdot\cdot} + J_2 + 8\ H_2\ O$$

Die Lage dieses Gleichgewichtes kann nun berechnet werden auf Grund der folgenden Überlegung:

Wenn man in die im Gleichgewicht stehende Lösung ein Platinblech eintauchen läßt, so wird diese Elektrode eine bestimmte Potentialdifferenz beispielsweise gegen die normale Wasserstoffelektrode besitzen. Man kann nun auf diese Elektrode das Prinzip der simultanen Potentiale anwenden, nämlich diese eine Elektrode sowohl als eine solche auffassen, an der sich der elektrochemische Vorgang

$$Mo\ O_4'' + 8\ H^{\cdot} - 1\ F = Mo^{\cdot\cdot\cdot} + 4\ H_2\ O$$

abspielt, dann aber auch als eine solche, an der die Reaktion $J_2 - 2\,F = 2\,J'$ vor sich geht. Wenn nun die Gleichgewichtskonzentrationen, die mit $(Mo\ O_4'')$, $(Mo^{\cdot\cdot\cdot})$, (H), (J') und (J_2) bezeichnet sein sollen, sich eingestellt haben, dann müssen Lösungen mit diesen Konzentrationen nicht nur beim direkten Mischen im Gleichgewicht sein, sondern auch dann, wenn sie auf irgend eine andere Weise zur Reaktion kommen, d. h. wenn man eine Jodelektrode mit den Konzentrationen (J_2) und (J') aufbaut und diese zu einem Element ergänzt mit einer solchen, an der die maßgebenden Konzentrationen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12** 263 [1906].

sind: ($Mo\,O_4''$), ($Mo^{\cdot\cdot\cdot}$) und ($H^{\cdot}$), so muß dessen elektromotorische Kraft gleich null sein. Wäre sie nicht gleich null, so würde das zu einem Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz führen.

Wenn also aus den Ausgangskonzentrationen:

$$[Mo\,O_4''] = 1 \quad [H^{\cdot}] = 8 \quad [J'] = 2$$

sich die Gleichgewichtskonzentrationen gebildet haben:

$$(Mo^{\cdot\cdot\cdot}) = x \quad (Mo\,O_4'') = 1 - x \quad (H^{\cdot}) = 8\,(1 - x)$$

so ist das gesamte tririerbare Jod $= \frac{1}{2}\,x$, das aber fast ganz als J_3' vorliegt. Daher ist die Jodionenkonzentration $(J') = 2 - x - \frac{x}{2} = 2 - \frac{3}{2}\,x$.

Nun ist (J_2) zu berechnen aus der Jakowkinschen Gleichung[1]) $\frac{(J')\cdot(J_2)}{(J_3')} = K_{25^0} = 0{,}00139$; also $(J_2) = \frac{0{,}00139\cdot(J_3')}{(J')}$

oder wenn wir die Zahlen einsetzen $(J_2) = \frac{0{,}00139\cdot\frac{1}{2}\,x}{2 - \frac{3}{2}\,x}$

Die Simultanpotentiale sind nun:

$$\text{I.}\quad \pi = \pi_0 + \frac{R\cdot T}{F}\cdot \ln\frac{(Mo\,O_4'')\cdot(H^{\cdot})^8}{Mo^{\cdot\cdot\cdot}} =$$

$$0{,}21 + 0{,}0599\cdot \lg\frac{(1-x)\cdot 8^8\cdot(1-x)^8}{x}$$

$$\text{II.}\quad \pi' = \pi_0' + \frac{R\cdot T}{2\,F}\cdot \ln\frac{(J_2)}{(J')^2} = 0{,}625 + 0{,}0299\cdot \lg\frac{0{,}00139\cdot\frac{1}{2}\,x}{(2-\frac{3}{2}\,x)^3}$$

Da nun $\pi = \pi'$ ist, muß auch:

$$0{,}21 + 0{,}0599\cdot\lg\frac{(1-x)\cdot 8^8\cdot(1-x)^8}{x} = 0{,}625 +$$

$$+ 0{,}0299\cdot\lg\frac{0{,}00139\cdot\frac{1}{2}\,x}{(2-\frac{3}{2}\,x)^3};\quad \lg\frac{x^{\frac{3}{2}}}{(2-\frac{3}{2}\,x)^{\frac{3}{2}}\cdot(1-x)^9} = 1{,}873.$$

Setzen wir nun, um diese Gleichung auszuwerten, zunächst $x = 1$, einen vollständigen Reaktionsverlauf annäh-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **20** 19 [1896].

mend, so kommt: $\lg \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot (1-x)^9} = 1{,}873$ und daraus der genauere Wert $x_1 = 0{,}2722$. Setzen wir diesen wieder ein, so kommt für: $\lg \frac{0{,}2722^{\frac{3}{2}}}{(2-\frac{3}{2}\cdot 0{,}2722)^{\frac{3}{2}} \cdot (1-x)^9} = 1{,}873$, als zweiter Nährungswert $x_2 = 0{,}5386$. Dieser wieder eingesetzt, gibt als dritten Wert $x_3 = 0{,}5465$. Aus diesem Wert $x = 0{,}55$ soll nun die Gleichgewichtskonstante berechnet werden.

$(Mo\,O_4'') = 0{,}45$; $(H) = 8 \cdot 0{,}45$; $(J') = 2 - 3 \cdot 0{,}275$; $(Mo^{\cdots}) = 0{,}55$ und $(J^2) = \frac{0{,}00139 \cdot 0{,}275}{1{,}175}$

K_{25} ist also $= \frac{(Mo\,O_4'')^2 \cdot (H')^{16} \cdot (J')^2}{(Mo^{\cdots})^2 \cdot (J_2)} = \frac{0{,}45^2 \cdot 3{,}60^{16} \cdot 1{,}175^3}{0{,}55^2 \cdot 0{,}00139 \cdot 0{,}275}$

$$\underline{K = 2{,}27 \cdot 10^{12}}$$

Diese Konstante sei nun für zwei praktische Fälle angewendet:

I. Es sei $[Mo\,O_4''] = 0{,}1$ $[H'] = 10$ $[J'] = 10$ als Anfangszustand angenommen. Es ist im voraus anzunehmen, daß der Vorgang nahezu quantitativ verlaufen, also x nahe gleich 0,1 sein wird. Demnach ist

$$K = 2{,}27 \cdot 10^{12} = \frac{(0{,}1-x)^2 \cdot (9{,}2)^{16} \cdot (10 - \frac{3}{2}\cdot 0{,}1)^3}{0{,}1 \cdot 0{,}00139 \cdot 0{,}05}$$

Daraus $\underline{x = 0{,}09975}$, d. h. nur $0{,}25\,\%$ werden nicht reduziert.

II. Es sei $[Mo\,O_4''] = 0{,}01$ $[H] = 1$ $[J'] = 1$ im Anfangszustand, x wird dann als sehr klein und neben 0,1 verschwindend angenommen werden dürfen. Dann ist:

$$K = 2{,}27 \cdot 10^{12} = \frac{(0{,}01)^2 \cdot (1)^{16} \cdot (1)^3}{(x)^2 \cdot (0{,}00139) \cdot \frac{x}{2}}$$

$\underline{x \text{ also gleich } 0{,}000185}$, d. h. nur $1{,}8\,\%$ der Molybdänsäure sind reduziert worden.

Aus diesen beiden Versuchen geht zur Evidenz hervor, wie sehr die Oxydationswirkung der Molybdänsäure von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist. Während im Fall I. die Reaktion, auch ohne daß das Jod entfernt wird, nahezu quantitativ verläuft, werden im Fall II., trotzdem der gleiche Überschuß der $H^{\cdot}$Jonen über die $Mo\,O_4''$ Jonen angewendet wird, noch nicht zwei Prozent der Molybdänsäure reduziert. Dementsprechend schreiben Mauro und Danesi vor, die Molybdänsäure mit rauchender Salzsäure und Jodkalium zu erhitzen, da nur dann die Reaktion vollständig und schnell verläuft. In das Diagramm sind zur Veranschaulichung der Verhältnisse drei Potentiale einer $\frac{(Mo\,O_4'')}{(Mo^{\cdot\cdot\cdot})} = 1$ Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode eingetragen. Man sieht, daß für eine $H^{\cdot}$ Jonenkonzentration gleich 10 normal, das Potential noch über dem einer Jodelektrode liegt, während das für $[H^{\cdot}] = 0{,}1$ berechnete, nahe an Ostwalds absolutem Nullpunkt liegt.

Während also die Reaktion bei hohen Wasserstoffionenkonzentrationen leicht so zu leiten ist, daß quantitativ fünfwertiges Molybdän entsteht, wirkt in schwach sauren Lösungen Molybdänsäure gar nicht auf Jodwasserstoff, ja fünfwertiges Molybdän muß imstande sein, in schwach sauren Lösungen freies Jod zu Jodwasserstoff zu reduzieren. Das Experiment bestätigt diese theoretisch vorausberechneten Reaktionen, nur ist es für dieselben eigentümlich, daß sie außerordentlich langsam verlaufen. Eine mit 0,1 normaler Salzsäure angesäuerte Molybdatlösung macht aus Jodkalium gar kein Jod frei, stark saure dagegen scheiden alles ab, aber erst nach Stunden vollständig. Ebenso verschwindet die Blaufärbung einer mit Jod versetzten stärkehaltigen Lösung von $\overset{v.}{Mo}\,O\,Cl_5\,Py_2$ erst nach längerem Stehen.

Eine andere Reaktion, die sich ebenfalls theoretisch voraussehen läßt und ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat, ist die Reduktion von Molybdänsäure durch Bromwasser-

stoff, die Weinlandt und Knöll beobachteten. Freilich verläuft diese Reaktion auch nicht annähernd so leicht wie die mit Jodwasserstoff, da das Brompotential bedeutend höher liegt als das Jodpotential; es ist eine viel höhere Wasserstoffionenkonzentration nötig, um das ($Mo\ O_4''$) Potential so hoch hinaufzudrücken, daß es in die Nähe des Brompotentials kommt und selbst dann liegt das Gleichgewicht noch so ungünstig, daß das gebildete Brom stets sofort entfernt werden muß, damit die Reaktion wenigstens einigermaßen vollständig verläuft.

Es erübrigt nur noch einige Bemerkungen über den scheinbaren Widerspruch zwischen Chilesottis Resultaten und meinen Versuchsergebnissen zu machen.

Aus den mitgeteilten Zahlen zeigt sich, daß die Kurve der Kathodenpotentiale bei der Reduktion der Molybdänsäure nur an einer Stelle eine Unstetigkeit aufweist, im übrigen aber vollkommen gleichmäßig und kontinuierlich verläuft.

Die erwähnte Unregelmäßigkeit, ein rapides Sinken des Potentials nach der Zinkseite, tritt ein, wenn nach dem Permanganatverbrauch nur fünfwertiges Molybdän in der Lösung vorhanden ist.

Da der weitere Verlauf der Kurve ein vollkommen gleichmäßiger ist, muß man annehmen, daß nur dreierlei Jonen bei der Reduktion in wesentlichen Mengen auftreten, nämlich $Mo\ O_4''$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Mo^{\cdot\cdot}$. Während der ersten Phase der Reduktion entsteht ausschließlich $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ und die jeweils vorhandenen Konzentrationen [$Mo\ O_4''$], [$Mo^{\cdot\cdot\cdot}$] und [$H^{\cdot}$] bestimmen das Potential; erst in dem Augenblick, in dem alle Molybdänsäure in fünfwertiges Molybdän übergeführt ist, treten $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ Jonen auf, diese und die noch vorhandenen $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ Jonen bestimmen jetzt das Potential. Dieser Übergang der $Mo\ O_4''$ — $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ Elektrode in eine solche von $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ — $Mo^{\cdot\cdot}$, kennzeichnet sich durch ein plötzliches Sinken des Potentials um etwa 0,4 Volt, das sich von da an langsam und gleichmäßig bis zum Ende der Reduktion der Zinkseite nähert.

Demnach treten Jonen des vierwertigen Molybdäns bei der Versuchsanordnung von Chilesotti nie in meßbaren Beträgen auf; das Salz $Mo\,Cl_4$ spaltet sich offenbar in wäßriger Lösung momentan in $Mo\,Cl_5$ und $Mo\,Cl_3$, Jonen $Mo^{\cdot\cdot}$ sind niemals in größeren Konzentrationen zu erhalten. Daran ändert auch der Umstand nichts, daß ich Salze des vierwertigen Molybdäns aus der reduzierten Lösung gewinnen konnte, denn nur dadurch, daß die in großer Menge vorhandene Rhodanwasserstoffsäure stets sofort mit dem vierwertigen Molybdän einen äußerst beständigen Komplex bildet, wird es ermöglicht, diese Oxydationsstufe festzuhalten, wird vermieden, daß merkbare Beträge von $Mo^{\cdot\cdot}$Jonen auftreten. Leider war es wegen der Titrationsschwierigkeiten nicht möglich, die Reduktion in rhodanwasserstoffsaurer Lösung ebenso zu verfolgen, wie Chilesotti es an der in salzsaurer Lösung gemacht hat. Jedenfalls aber würde diese Potentialkurve zunächst den von Chilesotti gefundenen ganz parallel laufen, vom Punkt C an aber fortgesetzt rasch sinken, weil durch den Übergang von $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ Jonen in die komplexen $\overset{IV.}{Mo}(SCN)_6''$ Jonen die Lösung immer ärmer an Molybdänjonen wird.

Es dürfte nun nach dem gesagten wohl vollkommen feststehen, daß es niemals gelingen wird, eigentliche wasserlösliche Verbindungen des vierwertigen Molybdäns darzustellen, sondern nur unlösliche, oder, was auf dasselbe hinauskommt, hochkomplexe Körper. Denn die Jonen $Mo^{\cdot\cdot}$ werden sich, sobald ihre Konzentration einen gewissen, sehr geringen Betrag überschreitet, zersetzen und Jonen $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Mo^{\cdot}$ bilden.

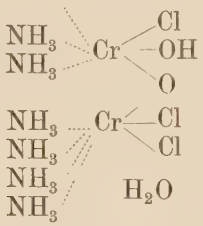
2. Oxydation von Chromosalzen.

Theoretischer Teil.

Vielleicht bei keinem Element ist die Tendenz zur Bildung außerordentlich beständiger Komplexe so stark ausgeprägt als bei Chrom, was sich schon daran zu erkennen

gibt, daß es sogar mit Wassermolekülen wohlcharakterisierte Verbindungen, in denen das Wasser sicher komplex gebunden ist, eingeht, die Tetraquo- und Hexaquosalze.[1]) Von anderen Metallen, die sonst auch sehr zur Komplexbildung befähigt sind, sind wohl auch Salze bekannt, die ein oder zwei Wassermoleküle enthalten, aber nur das Chrom ist imstande, eine Hülle aus sechs Hydratmolekülen fest an sich zu binden.

Diese relativ großen Restbeträge von Nebenvalenzen sind jedenfalls auch die Ursache, daß bei Chrom nur wenige Verbindungen bekannt sind, in denen die Koordinationszahl sechs nicht ganz erreicht wird. Mit einem dieser seltenen Fälle hat uns Jörgensen[2]) bekannt gemacht, der aus ammoniakalischen Chromosalzlösungen durch freiwillige Oxydation unter Wasserzersetzung ein rotes kristallinisches Salz erhielt, für das er die Konstitution nachweisen konnte:

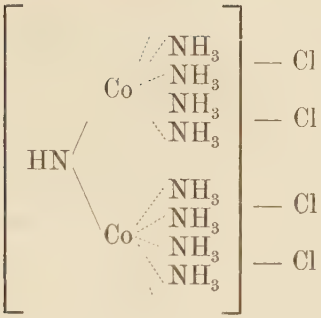


Rhodososalz.

Demnach ist der eine Komplex nicht vollständig, sondern enthält noch eine freie Koordinationsstelle.

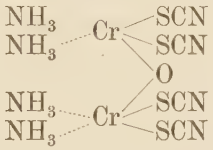
Interessant ist, daß diese Erscheinung noch öfters bei derartigen Doppelkomplexen, die durch einen Brückensauerstoff verbunden sind, zu beobachten ist; auch der Imidogruppe kommt diese Beeinflussung der Koordinationszahl zu, wie man an den von Werner[3]) dargestellten Imidooktammindikobaltisalzen erkennen kann, denen er die Konstitution zuerteilt:

[1]) Werner u. Gubser. Berl. Ber. **39** 1823 [1906].
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **45** 275 [1892].
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16** 137 [1898].



Auch hier nimmt das die Bindung der zwei Metallatome vermittelnde Glied in jedem Komplex eine Koordinationsstelle ein.

Es ist mir nun gelungen, einen ganz einfach zusammengesetzten Körper darzustellen, der zwei Chromikomplexe durch eine Sauerstoffbrücke verbunden enthält, der sich am ehesten noch mit dem einen unvollständigen Komplex der Rhodososalze in Beziehung setzen läßt. Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf eine amylalkoholische Lösung von Chromoammonrhodanid entsteht nämlich die in schönen dunkelvioletten Nadeln kristallisierende Verbindung



die als Oxotetrammindichromirhodanid zu bezeichnen ist.

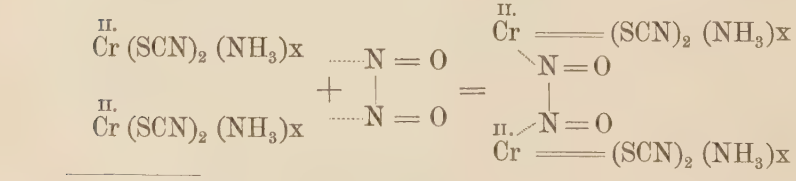
Der ursprüngliche Zweck der Versuche war, Einlagerungsverbindungen der Art, wie sie bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltosalze von Sand und Genssler[1]) erhalten wurden, auch beim zweiwertigen Chrom festzuhalten, er konnte aber, da die Verbindungen offenbar ganz labil sind, nicht erreicht werden, ich erhielt vielmehr stets nur die durch Umlagerung sich bildenden echten Valenzverbindungen des dreiwertigen Chroms.

[1]) Berl. Ber. **36**, 2083 [1903]. Ann. **329**, 135, 194 [1903].

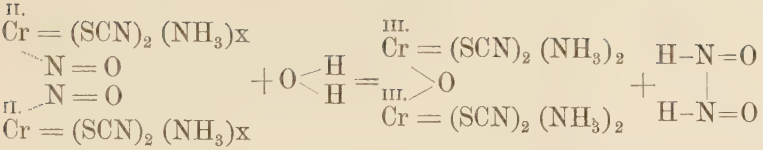
Die Absorption von Stickoxyd durch saure Lösungen von Chromosalzen ist zuletzt von V. Kohlschütter[1]) untersucht worden, der zeigte, daß hier nicht wie bei der entsprechenden Reaktion der Ferrosalze das Stickoxyd sich locker an das Metallsalz anlagert, sondern daß es zu einem Gemisch von Hydroxylamin und Ammoniak reduziert wird. Bei dieser Oxydation der Chromosalze entstehen violettrote, gegen Luftsauerstoff indifferente Lösungen, die Chromiverbindungen in diesen Lösungen konnten bis jetzt nicht ermittelt werden.

Leitet man Stickoxyd in eine feuchte amylalkoholische Lösung, die Chromorhodanid und Rhodanammon, also wahrscheinlich ein komplexes Salz der Formel $Cr(SCN)_n(NH_4)_{n-2}$ enthält, so resultiert eine undurchsichtig dunkelrote Lösung, die auf dem Wasserbad ohne Zersetzung konzentriert werden kann. Nach dem Verjagen des Amylalkohols bleibt ein dunkelroter kristallinischer Rückstand, den man mittels Ammoniak von Zinkrhodaniden und Rhodanammon befreit und zuletzt aus konzentriertem Ammoniak umkristallisieren kann, wobei man den obengenannten Körper in glänzenden dunkelvioletten Nadeln gewinnt.

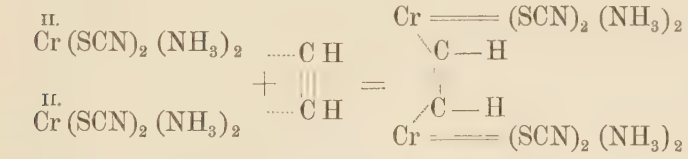
Wie ist nun die Bildung dieses merkwürdigen Körpers mit dem Brückensauerstoffatom zu erklären? Die plausibelste Formulierung des Vorganges scheint mir die, daß sich zunächst eine den schwarzen Kobaltonitrosopentamminsalzen entsprechende Anlagerungsverbindung von N_2O_4 an zwei Moleküle Chromosalz bildet, daß diese aber, wahrscheinlich beim Eindampfen des Amylalkohols unter Abspaltung von Stickoxydul oder untersalpetriger Säure in die echte Valenzverbindung mit einem Brückensauerstoffatom übergeht.

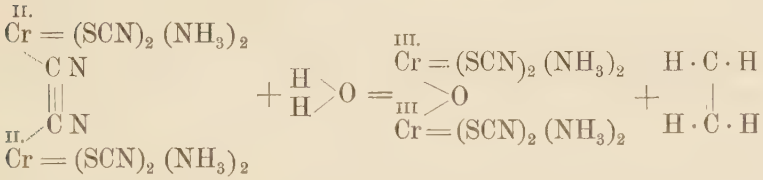


[1]) Berl. Ber. **37**, 3053 [1904].



Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß die Reaktion genau so verläuft, wenn man statt Stickoxyd Acetylen anwendet. Man kann hier annehmen, daß dieses bis zu Äthylen reduziert wird, da Berthelot[1]) bemerkt hat, daß eine Chromochloridlösung Acetylen absorbiert und nach einiger Zeit als Äthylen wieder abgibt. Die Formulierung wäre in diesem Fall:



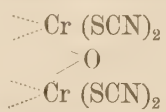


Irgend welche Beweise für diese Formeln ließen sich freilich nicht beibringen, da diese Zwischenprodukte nicht isoliert werden konnten. Daß sie nicht so beständig sein würden wie beim Kobalt, ließ sich schon von vornherein schließen daraus, daß bei der Oxydation von ammoniakalischen Chromosalzlösungen mit Luftsauerstoff direkt echte Chromisalze, wie die Rhodo- und Erythrosalze[2]) entstehen, während bei entsprechender Behandlung von Kobaltosalzen die Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake als Zwischenprodukte, in denen noch zweiwertiges Kobalt enthalten ist, gefaßt werden können.

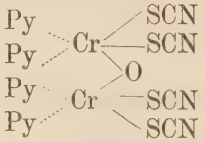
[1]) Ann. d. chim. [4] **9** 385.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **25** 323 [1882].

Das Oxotetrammindichromirhodanid ist in Wasser und organischen Solventien äußerst schwer löslich, leicht dagegen in verdünnten Mineralsäuren. Dabei findet aber nicht, wie man zunächst erwarten sollte, ein Austausch des Brückensauerstoffes gegen zwei Säurereste statt, etwa unter Bildung von 2 Cr $(SCN)_2$ Cl; denn auf Zusatz von Ammoniak zu der salzsauren Lösung erhält man das Ausgangsmaterial unverändert zurück, was nicht recht verständlich wäre, wenn in der salzsauren Lösung ein Triacidochromsalz vorläge. Man muß vielmehr annehmen, daß die Salzsäure die vier Ammoniakmoleküle entfernt und daß die Kombination Cr_2 O $(SCN)_4$ als solche vorhanden ist. Bestätigt wird diese Vermutung auch durch das Verhalten der salzsauren Lösung bei Zugabe von Pyridin. Die freien Partialvalenzen des Systems



sättigen sich nämlich mit vier Pyridinmolekülen ab und man erhält als blaugrauen Niederschlag die dem Ausgangsmaterial entsprechende Pyridinverbindung



während Chlorammon in Lösung bleibt.

Eine exakte Bestätigung erfuhren diese Theorien durch die Untersuchung des kryoskopischen Verhaltens und der Leitfähigkeit einer solchen salzsauren Lösung. Es ergab sich aus der Bestimmung des Gefrierpunkts, daß aus einem Mol Cr_2 O $(SCN)_4$ $(NH_3)_4$ und vier Molen HCl im ganzen zehn Mol osmotisch selbständiger Bruchstücke entstehen. Die Gleichung:

$$Cr_2 (SCN)_4 O (NH_3)_4 + 4 HCl = Cr_2 (SCN)_4 O + 4 NH_4 Cl$$

läßt freilich nur neun erwarten, aber da auch die Leitfähigkeitsbestimmung einen höheren Wert ergab, als den für vier Chlorammon berechneten, so muß man annehmen, daß auch der

Komplex $Cr_2 (SCN)_4 O$ elektrolytisch in zwei Bruchstücke zerfallen ist und sich wie ein binärer Elektrolyt verhält.

Diese Eigenschaft des Oxorhodanids steht nun im schärfsten Widerspruch mit den Beobachtungen, die sonst an solchen Brückensauerstoffatomen gemacht worden sind. Bei den von Jörgensen[1]) erhaltenen sogenannten basischen Rhodosalzen, für die Werner die Formel

$$\left[\begin{array}{c} Cr\,(NH_3)_5 \\ | \\ O \\ | \\ Cr\,(NH_3)_5 \end{array}\right] Cl_2 \quad Cl_2$$

annimmt, hat der Sauerstoff die ausgesprochene Tendenz, oxoniumartig zu reagieren und noch ein Säureäquivalent zu binden. Für die auf diese Weise gebildeten normalen Rhodosalze von der Summenformel $Cr_2\,OH\,(NH_3)_{10}\,Cl_5$ stellt Werner,[2]) freilich einstweilen ohne besonderen Beweis, folgende Konstitutionstheorie auf:

$$\left[\begin{array}{c} Cr\,(NH_3)_5 \\ \diagdown \\ O \cdots\cdots H\,Cl \\ \diagup \\ Cr\,(NH_3)_5 \end{array}\right] Cl_2 \quad Cl_2$$

Die Umlagerung, die diese Salze in ammoniakalischer Lösung erfahren und durch die sie in die isomeren Erythrosalze übergehen, formuliert er dann folgendermaßen:

$$\left[\begin{array}{c} Cr\,(NH_3)_5 \\ \diagdown \\ O \cdots\cdots H \cdot Cl \\ \diagup \\ Cr\,(NH_3)_5 \end{array}\right] Cl_2 \quad Cl_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} Cr\,(NH_3)_5 \\ \diagdown \\ O \cdots\cdots H \cdot OH \\ \diagup \\ Cr\,(NH_3)_5 \end{array}\right] Cl_2 \quad Cl_2 \rightarrow$$

Rhodosalz — basisches Rhodosalz

$$\rightarrow \left[\begin{array}{c} Cr\,(NH_3)_5 \\ O - H \\ Cr\,(NH_3)_5 \end{array}\right] Cl_2 \quad OH \rightarrow \left[\begin{array}{c} Cr\,(NH_3)_5 \\ \diagup \\ O - H \\ \diagdown \\ Cr\,(NH_3)_5 \end{array}\right] Cl_3 \quad Cl_2$$

basisches Erythrosalz — Erythrosalz

[1]) l. c.

[2]) Neuere Anschauungen pag. 188.

Ähnliche Reaktionen müßte man eigentlich nach der großen Analogie in der Konstitution auch bei dem Oxorhodanid erwarten, es war aber keinerlei Andeutung aufzufinden, daß derlei Anlagerungen oder Umlagerungen stattfinden, einzig die Ammoniakgruppen sind in diesem Komplex das Bewegliche und Reaktionsfähige, sie lassen sich schon durch Kochen mit Wasser austreiben.

Wie fest die Rhodangruppen im Kern sitzen, das zeigt sich auch darin, daß man bei Zusatz von Silbernitrat zur salpetersauren Lösung des Oxorhodanids nicht Rhodansilber bekommt, sondern einen blaßroten, chromhaltigen gequollenen Niederschlag, der nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine Verbindung ähnlicher Beschaffenheit, deren Analysenzahlen darauf hindeuten, daß die Ammoniakmoleküle wie freies Ammoniak reagiert haben unter Bildung präzipitatähnlicher Körper, etwa in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} Cr(SCN)_2(NH_3)_2 \\ \diagup O \\ Cr(SCN)_2(NH_3)_2 \end{array} + 4\,HgCl_2 = \begin{array}{l} Cr(SCN)_2(NH_2HgCl)_2 \\ \diagup O \\ Cr(SCN)_2(NH_2HgCl)_2 \end{array} + 4\,HCl$$

Die ungünstige Beschaffenheit der Niederschläge verhinderte aber die genauere Bestimmung der Zusammensetzung dieser Körper.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Rhodanids gegen salpetrige Säure. Gibt man zu der eisgekühlten verdünnt schwefelsauren Lösung desselben eine ebenfalls eiskalte Natriumnitritlösung, so scheiden sich schwarze, glänzende Kristalle ab. Diese Substanz ist aber so unbeständig, daß sie sich bei der Trocknung oft momentan unter Ausstoßung nitroser Gase zersetzt; eine noch feuchte Substanzprobe ergab 10,4 % Chrom und 17,2 % Stickstoff, was dem Atomverhältnis 1 Cr : 6 N entspricht.

Nachdem so festgestellt war, daß zwar wahrscheinlich bei der Einwirkung von Stickoxyd auf neutrale oder schwach saure Chromoammoniumrhodanidlösungen Anlagerungsverbin-

dungen als Zwischenprodukte vor den eigentlichen Valenzverbindungen entstehen, diese aber nicht gefaßt werden können, versuchte ich, ob vielleicht bei Gegenwart von Pyridin die Reaktion so geleitet werden könne, daß Stickoxydeinlagerung stattfinde.

Die blaue unter Luftabschluß bereitete Lösung von Chromoammoniumrhodanid wurde mit einer großen Menge Pyridin versetzt, die eine grauweiße Fällung, jedenfalls herrührend von einem Chromopyridinrhodanid, hervorruft, beim Einleiten von Stickoxyd färbt sich die Mischung rot, die Aufarbeitung aber führt zu einem gut kristallisierten, sehr beständigen Körper $Cr(SCN)_4 Py_2 \cdot H Py$, dem Analogon des Reineckeschen Salzes, $Cr(SCN)_4 (NH_3)_2 \cdot NH_4$, dessen Konstitution durch die Arbeiten A. Werners[1]) aufgeklärt worden ist.

Das Stickoxyd hat also auch hier nur als Oxydationsmittel gewirkt und man erhält dieselbe Chromirhodanpyridinverbindung, wenn man alkoholische Jodlösung oder Ammonpersulfat in wäßriger Lösung als Oxydationsmittel verwendet.

Die Zusammensetzung der Chromiverbindung, die durch diese drei Oxydationsmittel aus der Chromosalzlösung gewonnen wird, wirft nun auch Licht auf die Konstitution der blauen Chromverbindungen, die in der amylalkoholischen Lösung vorhanden waren.

Nimmt man nämlich in dieser das komplexe Chromosalz $Cr(SCN)_4 (NH_4)_2$ an, das ganz dem von Rosenheim[2]) isolierten Kobaltoammoniumrhodanid $Co(SCN)_4 (NH_4)_2$ entsprechen würde, so werden nach Zugabe von Pyridin auch gewisse Mengen des Pyridinumsalzes $Cr(SCN)_4 (Py H)_2$ neben überschüssigem Pyridin in der Mischung vorhanden sein.

Das Oxydationsmittel entfernt ein Wasserstoffatom und durch weitere Einlagerung eines Pyridinmoleküls in den Komplex entsteht das Homologe des Reineckeschen Salzes nach der Gleichung:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15** 243 [1897].
[2]) Berl. Ber. **33** 1193 [1900].

$$[Cr(SCN)_4]\begin{matrix}Py\ H\\Py\ H\end{matrix} + Py + \frac{1}{2}O = [Cr\,SCN_4\,Py_2]\,Py\,H + \frac{1}{2}H_2O$$

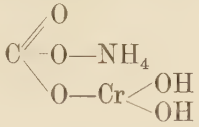
Auffallend ist die außerordentliche Beständigkeit dieses Salzes namentlich im Vergleich zu den entsprechenden Chromidiamminen. Die Verbindung reagiert nicht mit konzentrierten, angesäuerten Hydroperoxydlösungen, was ja schon aus der Darstellungsart hervorgeht. Das Reineckesche Salz wird schon bei gelinder Oxydation in ein Trirhodanid $Cr(SCN)_3(NH_3)_2(H_2O)_2$ übergeführt, das in zwei isomeren Formen bekannt ist.[1]) Werner nimmt an, daß in diesen Verbindungen ein Wasserdoppelmolekül als Komplexsubstituent auftritt, eine Theorie, die ein wenig ad hoc gemacht erscheint.

Freilich würde sie, wenn man sie auf Pyridin übertragen darf, eine einfache Erklärung für die Verbindung zulassen, die durch Aufnahme eines Moleküls Pyridin aus dem Tetrarhodanid entsteht. Durch Umkristallisieren desselben aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Pyridin erhält man nämlich lange glänzende sechsseitige Nadeln, die nach der Analyse die Zusammensetzung $Cr(SCN)_4\,Py_4$ haben. Man könnte diesem Körper nach dem obengesagten die Konstitution $\left[\begin{matrix}SCN_4\\Cr\ (Py)_2\\Py\end{matrix}\right]$ H Py zuschreiben, doch ist der von Werner angeführte halbwegs plausible Grund, daß das Wasser ja auch in flüssigem Zustand größtenteils aus Doppelmolekülen bestehe, beim Pyridin nicht mehr stichhaltig.

Nachdem also auch bei Gegenwart von Pyridin das Stickoxyd nur als Oxydationsmittel wirkt und keinerlei Andeutung gefunden werden konnte, daß wenigstens intermediär eine Anlagerungsverbindung auftritt, untersuchte ich schließlich noch die Reaktion einer ammoniakalischen Chromosalzlösung mit Stickoxyd. Es entsteht dabei eine ziemlich unbeständige rote Lösung, aus der ich nur ein bisher unbekanntes Produkt isolieren konnte; beim anhaltenden Durchsaugen von Luft fiel nämlich schließlich ein feiner graugrüner

[1]) l. c.

Schlamm, der sich nach der Analyse als ein basisches Chromiammonkarbonat der Zusammensetzung



erwies.[1]) Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure leicht und vollständig unter Kohlensäureentwicklung mit grüner Farbe.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also, daß Anlagerungsprodukte von Stickoxyd und Sauerstoff an Chromosalze, wie sie bei Ferro- und Kobaltosalzen bekannt sind, nicht aufzufinden waren und daß auch die echten Valenzverbindungen entsprechend der roten Reihe der Kobaltipentamminnitrososalze nicht beständig sind, sondern gleich unter Abspaltung von N_2O in Oxosalze oder gewöhnliche Chromisalze übergehen. Das erstere Resultat war einigermaßen vorauszusehen, da der Abfall der freien Energie von $\overset{III.}{Cr}$ zu $\overset{II.}{Cr}$ außerordentlich viel größer ist, als beispielsweise der von $\overset{III.}{Co}$ zu $\overset{II.}{Co}$ oder $\overset{III.}{Fe}$ zu $\overset{II.}{Fe}$, was sich leicht aus der folgenden kleinen Tabelle ergibt, die die stufenweise Veränderung der zweiwertigen Oxydationsstufe dieser Metalle in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel veranschaulicht.

	$\overset{II.}{Co}$	$\overset{II.}{Fe}$	$\overset{II.}{Cr}$
Verhalten gegen Luftsauerstoff in saurer Lösung	beständig	ziemlich beständig	sofort oxydiert
Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung	gibt Oxykobaltosalze	sofort oxydiert	sofort oxydiert zersetzt bei O abschluß sogar H_2O
Stickoxyd in saurer Lösung	beständig	Anlagerungsprodukt, aber Ferrosalz	wird oxydiert und reduziert NO zu NH_3 und NH_2OH
Stickoxyd in ammoniakalischer Lösung	Kobaltonitroso-, dann Kobaltinitrososalze	wird oxydiert	wird oxydiert

[1]) Der Körper ist somit ein vollkommenes Analogon des in der Natur

B. Experimenteller Teil.

1. Molybdän.

I. Ausführung der Elektroreduktion.

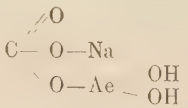
Als Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen Verbindungen des vier- und fünfwertigen Molybdäns diente uns eine durch elektrolytische Reduktion gewonnene Lösung von Molybdänrhodaniden, die zweckmäßig auf folgende Weise dargestellt wird.

30 g käufliches Ammonmolybdat ($Mo_7\ O_{24}\ (NH_4)_6\ (H_2O)_4$) und 100 g Rhodanammon werden jedes für sich in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, die Lösungen vereinigt und mit verdünnter zirka 20prozentiger Salzsäure auf das Gesamtvolumen 750 ccm gebracht. Dabei färbt sich die Lösung schnell gelb, dann rot, da die freie Rhodanwasserstoffsäure schon in der Kälte reduzierend wirkt und die Bildung der intensiv gefärbten Rhodanide des fünfwertigen Molybdäns verursacht. Um die Entstehung größerer Mengen der Oxydationsprodukte von Rhodanwasserstoffsäure zu vermeiden, nimmt man zweckmäßig gleich die Elektroreduktion vor.

Die Versuchsanordnung ist die gewöhnliche: In der zu reduzierenden Lösung steht ein Tonzylinder, der verdünnte Schwefelsäure und die Anode, eine kleine Bleiplatte enthält, während als Kathode ein glattes Platinblech von etwa 300 cm^2 Oberfläche dient. In den Stromkreis schaltet man ferner ein Amperemeter und einen Regulierwiderstand ein, mit dem man die Stromstärke während der Reduktion auf zirka zwei Am-

---

vorkommenden Dawsonits, eines wahrscheinlich monoklinen Minerals der Zusammensetzung



pere[1]) hält, damit die Lösung nicht zu heiß wird. Die Kathodenflüssigkeit muß immer gut gerührt werden, was man am einfachsten erreicht, wenn man fortwährend einen lebhaften Kohlensäurestrom durchleitet.

Will man nun eine möglichst gute Ausbeute an Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns erzielen, so läßt man pro Grammatom Molybdän nur 96540 Amperesekunden den Elektrolyten passieren, ist aber vor allem die Darstellung der gelben Säure oder ihrer Salze beabsichtigt, so läßt man den Strom reichlich die für den Übergang von MoO_3 in MoO_2 berechnete Zeit wirken, da auch bei längerer Einwirkung die Reduktion in der Hauptsache nur bis zu vierwertigem Molybdän vorschreitet. Als praktisches Beispiel diene, daß aus einer Lösung, die theoretisch vollständig zur Vierwertigkeit hätte reduziert sein müssen, noch 37 g des braunen Rhodanids isoliert wurden, während die Ausbeute an der gelben Säure nur 45 g betrug, da der ausgeschiedene Wasserstoff offenbar auch zur Reduktion von Rhodanwasserstoff verbraucht wird.

Wenn die Lösung, die nun ganz dunkelrot ist, sich genügend abgekühlt hat, schüttelt man sie zweckmäßig gleich mit Äther aus, da sie nur wenige Tage ohne teilweise Zersetzung haltbar ist. Einmaliges Extrahieren mit dem halben Volumen Äther genügt, um fast alles Molybdän in den Äther zu bringen, die Schichten trennen sich leicht und vollkommen, die farblose wäßrige wird abgelassen, die ätherische durch ein großes Faltenfilter filtriert, um etwa ausgeschiedenen Schlamm und den größten Teil der Feuchtigkeit zurückzuhalten. Sorgfältigeres Trocknen ist ganz überflüssig.

Im folgenden sind nun die Methoden angegeben, wie man aus dieser ätherischen Lösung, die je nach der Dauer der Reduktion wechselnde Mengen vier- und fünfwertigen Molybdäns enthalten kann, die vorerwähnten komplexen Rhodanide darstellen kann.

[1]) Messungen des Kathodenpotentials während der Reduktion konnten, da die Anwesenheit der Rhodanwasserstoffsäure eine Titration mit Permanganat nicht zuließ, leider nicht ausgeführt werden.

II. Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns.

Molybdänylpyridinrhodanid.

Zu der roten ätherischen Lösung setzt man allmählich unter gutem Umschütteln Pyridin; es scheidet sich ein dunkelviolettes Öl aus, während der Äther eine immer hellere Färbung annimmt. Ist er ganz farblos geworden, so gießt man ihn ab und ersetzt ihn durch frischen, mit dem man dann das Öl gut durchschüttelt, um überschüssiges Pyridin zu entfernen. Nachdem auch diese zweite Menge Äther möglichst vollständig abgegossen ist, kocht man das Öl mit etwa seinem doppelten Volumen absoluten Alkohols vorsichtig auf. Der in dem Öl stets noch eingeschlossene Äther verursacht dabei oft ein lästiges Stoßen, dem man durch fortwährendes Bewegen der Flüssigkeit begegnen kann. Noch ehe das Gemisch zum Sieden kommt, wandelt sich das Öl mit einem Male in die kristallisierte Form um. Man kocht kurz auf und läßt dann ruhig abkühlen, wobei sich die Menge der ausgeschiedenen Kristalle noch beträchtlich vermehrt. Hierauf saugt man ab (die Mutterlauge wird eventuell noch auf die gelbe Pyridinsäure verarbeitet), wäscht mit Alkohol und Äther nach und trocknet auf Ton im Vakuum.

Man erhält den Körper so als braunrotes kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop zeigen sich Kristallaggregate mit federförmiger Aneinanderreihung kleiner Prismen mit charakteristischem Diamantglanz. Die Kristalle schmelzen unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei 182°, sind in Äther fast unlöslich, in Alkohol und Aceton schwer, in Pyridin, Wasser und verdünnten Mineralsäuren ziemlich leicht löslich mit je nach der Konzentration rotbrauner bis gelbroter Farbe.[1])

[1]) Die Lösung in Aceton ist zunächst gelbrot, wird aber nach wenigen Minuten dunkel blutrot und tingiert die Gefäßwände violett. Diese Färbung bleibt auch beim Kochen bestehen, wandelt sich aber nach einigen Stunden wieder in gelbrot um.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man nach längerem Stehen in der Kälte dunkelbraune, mehr quadratische Kristalle, die aber ebenso wie die braunroten zuerst erhaltenen feinzerrieben ein gelbbraunes Pulver darstellen.

Die Molybdänbestimmung geschah hier, wie bei den meisten folgenden Substanzen durch vorsichtiges Rösten im Rosetiegel. Die Masse wird zuerst schwarz, schmilzt dann und bläht sich schließlich stark auf unter Entwicklung übelriechender Gase, offenbar Zersetzungsprodukte von Rhodan und Pyridin. Hat die Gasentwicklung aufgeführt, so erhitzt man vorsichtig etwas höher, um die abgeschiedene Kohle zu verbrennen. Man darf aber nicht so stark glühen, daß das gebildete MoO_3 deutlich kristallisiert wird, weil dieser Vorgang stets mit teilweiser Verflüchtigung verbunden ist. Kohlenstoff wurde durch Verbrennen der Substanz mit vorgelegtem Bleichromat und reduzierten Spiralen, Stickstoff nach Dumas bestimmt. Rhodan wurde mit Silbernitrat in verdünnt schwefelsaurer Lösung gefällt und als Ag NCS gewogen.

Die Analysen ergeben die Zusammensetzung: $Mo\,(OH)_2(SCN)_3\,Py_2$

I. 0,1454 g Sbst. gaben 0,0450 g MoO_3
II. 0,2892 g Sbst. „ 0,0898 g MoO_3
I. 0,2065 g Sbst. „ 0,2533 g CO_2 u. 0,0564 g H_2O
I. 0,1754 g Sbst. „ 24 ccm N (9° 703 mm)
II. 0,2055 g Sbst. „ 27,6 ccm N (13° 721 mm)
I. 0,3005 g Sbst. „ 0,3206 g Ag SCN.

Berechnet für $MoC_{13}H_{12}N_5S_3O_2$		Gefunden	
Mo	20,78	I. 20,63	II. 20,70
C	33,76	33,45	
H	2,60	3,03	
N	15,15	I. 15,20	II. 15,04
SCN	37,66	37,73	

Molybdänylpyridinrhodanidsulfat.

Digeriert man das braune Molybdänylrhodanid in der Kälte kurze Zeit mit verdünnter, zirka zwanzigprozentiger Schwefelsäure, so gehen die braunen Kristalle zum Teil in

Lösung. Bald darauf aber scheiden sich aus der roten Lösung schwarze, stark glänzende Kristalle ab und auch die nicht gelösten Anteile der Substanz wandeln sich schnell in diesen Körper um. Nach einigem Stehen unter der verdünnten Schwefelsäure saugt man die Krystalle ab, wäscht sie einige Male mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Alkohol und trocknet schließlich auf Ton an der Luft.

Man erhält so glänzende tiefschwarze Kristalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, die fein zerrieben ein violettes Pulver bilden. Die Löslichkeit in den verschiedenen Solventien ist ähnlich wie beim braunen Rhodanid, ebenso entspricht die Farbe der wäßrigen Lösung genau der der Muttersubstanz. In Alkohol löst sich das Salz zunächst nur wenig mit violettroter Farbe, kocht man, so schlägt die Färbung sofort in gelbrot um und beim Abkühlen erhält man die braunen Kristalle des Rhodanids zurück. Die Schwefelsäure dissoziiert also nicht nur in wäßriger, sondern auch in alkoholischer Lösung beim Erhitzen leicht ab, so daß man den Körper nicht umkristallisieren kann.

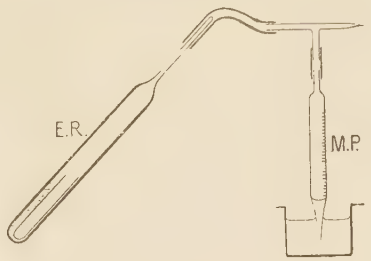
Die Schwefelbestimmung I. wurde in schwach salzsaurer Lösung mit Chlorbaryum ausgeführt, die zweite nach Carius durch Zerstörung der Substanz mit rauchender Salpetersäure bei 180°. Die übrigen Analysen wurden auf dieselbe Weise ausgeführt wie beim braunen Rhodanid.

0,2034 g Sbst. gaben 0,0585 g Mo O_3
0,1816 g Sbst. „ 0,2171 g CO_2 0,0595 g H_2O
0,1812 g Sbst. „ 22,6 ccm N_2 (12° 702 mm)
I. 0,1674 g Sbst. „ 0,0368 g Ba SO_4
II. 0,2393 g Sbst. „ 0,4011 g Ba SO_4.

Berechnet für Mo C_{13} H_{11} N_5 $S_{3,5}$ O_3	Gefunden
Mo = 19,47	19,17
C = 31,64	32,60
H = 2,23	3,08
N = 14,19	13,66
II. $3\frac{1}{2}$ S = 22,72	23,01
I. $\frac{1}{2}$ S = 3,25	3,02

Die große Verschiedenheit im Aussehen dieses Rhodanid-Sulfates vom erstbeschriebenen braunen Rhodanid legte uns die Vermutung nahe, daß die Oxydationsstufe beider Verbindungen eine verschiedene sei, daß also die Umwandlung des braunen Salzes in das schwarze mit Sauerstoffaufnahme verbunden sei. Um dies einwandfrei festzustellen, bedienten wir uns des folgenden Apparates.

In das Einschmelzrohr (E.R.) wurde verdünnte Schwefelsäure und im Wägeröhrchen eine gewogene Menge des braunen Rhodanids gebracht, dann das Rohr zu einer feinen dünnwandigen Kapillare ausgezogen und, nachdem dann das ganze im Thermostaten eine bestimmte Temperatur angenommen, die Spitze der Kapillare rasch zugeschmolzen und jetzt erst die Schwefelsäure mit dem Rhodanid in Berührung gebracht. Nach mehrstündigem Stehen war die Umwandlung in das Sulfat-Rhodanid eine vollständige und nun wurde, nachdem in der aus der Figur ersichtlichen Weise das Rohr mit einer in Wasser eintauchenden Meßpipette verbunden war, die Kapillare im Gummischlauch durch Abbrechen geöffnet. Eine dem Volumen des absorbierten Sauerstoffs entsprechende Menge Wasser mußte dann in die Meßpipette emporgesogen werden. Allein wir konnten, wenn das Rohr sorgfältig wieder auf die Anfangstemperatur gebracht worden war, nie die geringste Niveauänderung des Wassers in der Meßpipette beobachten. Demnach kommt dem schwarzen Rhodanidsulfat nicht die der Analyse nach gleichberechtigte Formel



$$Mo\,(SO_4)_{\frac{1}{2}}\,(SCN)_3^{O}\;Py_2$$

mit sechswertigem Molybdän zu, sondern:

$$Mo\,(SO_4)_{\frac{1}{2}}\,(SCN)_3^{OH}\;Py_2;$$

demnach ist also fünfwertiges Molybdän nicht

imstande, mehr als 4 Säurereste bei Gegenwart von Wasser zu binden und auch der vierte Säurerest dissoziiert schon mit einer Leichtigkeit ab, die an die Bildung basischer Wismutsalze durch Wasser erinnert.

Molybdänpyridinrhodanidchlorid.

Digeriert man ganz analog wie oben das braune Pyridinrhodanid mit verdünnter etwa zwanzigprozentiger Salzsäure, so erhält man ganz ähnlich aussehende schwarze Kristalle, die sich aber leicht in ein zähes Öl verwandeln und dann erst langsam wieder erstarren. Schon beim Waschen mit Wasser verlieren die Kristalle schnell Salzsäure, ebenso an feuchter Luft und im Vakuum, weshalb man sie nach dem Absaugen nur mit Salzsäure waschen und kurz auf Ton an der Luft trocknen darf. Ihre Zusammensetzung ist der des schwarzen Sulfats ganz analog.

0,1845 g Sbst. gaben 0,0542 g MoO_3.

Berechnet für $MoC_{13}N_5H_{11}OClS_3$	Gefunden
Mo = 19,97	19,58.

Molybdänylpyridinchlorid.

Man übergießt das braune Rhodanid mit Aceton und leitet in das Gemenge einen lebhaften Strom von gut getrocknetem Chlorwasserstoff. Hält man die Flüssigkeit stets gut in Bewegung, so gehen die Kristalle bald in Lösung, während die Farbe derselben allmählich von rot in grün umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so unterbricht man den Salzsäurestrom und kühlt die Lösung, die während des Einleitens sich stark erwärmt, in einer Kältemischung. Hat man nicht zu viel Aceton verwendet, so scheiden sich hiebei gleich reichlich grüne glänzende Kristalle ab, andernfalls setzt man Äther zu, bis eine bleibende Trübung entsteht und läßt dann in der Kälte stehen. Die gebildeten Kristalle werden rasch abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Äther gewaschen und kurze Zeit auf Ton getrocknet. Die Reindarstellung macht Schwierigkeit, es wurde schließlich folgendes Verfahren zweck-

mäßig gefunden. Man löst die Kristalle in wenig Sprit, dem etwas rauchende Salzsäure zugesetzt ist, in der Hitze auf, filtriert und leitet durch das Filtrat nochmals einige Blasen Chlorwasserstoff. Bei langsamem Erkalten erhält man dann schön ausgebildete grüne kuvertförmige Kristalle, die nach dem Absaugen und Waschen mit Äther nur kurz im Vakuum getrocknet werden. An feuchter Luft verlieren die Kristalle schnell Salzsäure und färben sich rotbraun. Die wäßrige Lösung ist braun, nur bei Gegenwart von viel Schwefelsäure, die die Hydrolyse zurückdrängt, grün, die gleiche Farbe zeigt eine konzentrierte absolut alkoholische Lösung.

Die Bestimmung von Molybdän geschah hier durch vorsichtiges Eindampfen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgendes langsames Abrauchen mit konzentrierter, um die Verflüchtigung als $MoO_3(ClH)_2$ zu verhindern.

I. 0,3325 g Sbst. gaben 0,1030 g MoO_3
II. 0,1874 g Sbst. „ 0,0586 g MoO_3
0,1430 g Sbst. „ 0,1366 g CO_2 0,0420 g H_2O
0,3573 g Sbst. „ 19,0 ccm N_2 (9° 703 mm)
0,3356 g Sbst. „ 0,5344 g AgCl.

Berechnet für: $MoC_{10}H_{12}N_2Cl_5O$	Gefunden
Mo = 21,33	I. 21,01 II. 20,85
C = 26,66	26,05
H = 2,66	3,12
N = 6,22	5,91
Cl = 39,33	39,38

Bei diesem Körper konnte die Oxydationsstufe durch direkte Titration mit Permanganat bei Gegenwart von viel Manganosulfat bestimmt werden:

0,5657 g Sbst. verbrauchten 12,3 ccm 0,1 normal Permanganatlösung. Für den Übergang Mo_2O_5 in MoO_3 sind berechnet 12,58 ccm.

Die molekulare Leitfähigkeit ($V = 49{,}56$; $\mu = 1033$) zeigt, daß in der verdünnten wäßrigen Lösung nicht nur vollständige Ionisierung des Komplexes, sondern auch beträchtliche hydrolytische Spaltung anzunehmen ist.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung wird durch Rhodanammon wieder das braune Rhodanid vom Schmelzpunkt 182° gefällt. Aus diesem leichten Übergang kann man folgern, daß auch das braune Rhodanid der gleichen Oxydationsstufe angehört wie das grüne Oxychlorid.

Rotes basisches Molybdänylpyridinchlorid.

Reibt man das grüne Chlorid mit Sprit an, so kann man zunächst einen großen Teil desselben in Lösung bringen; man filtriert möglichst rasch ab und läßt das Filtrat ruhig in der Kälte stehen. Bald scheiden sich kleine, hellkupferrote Kristalle aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Der Körper bildet ein Zwischenprodukt der Hydrolyse des grünen Chlorids, das in der alkoholischen Lösung, nachdem es zuerst unverändert gelöst, in langsamer Reaktion zu Salzsäure, Pyridiniumchlorid und den auskristallisierenden roten Körper $\begin{matrix}(OH)_3\\ Mo\,Cl_2\\ Py\end{matrix}$ zerfällt. Der zu hoch gefundene Kohlenstoffwert deutet wohl darauf hin, daß dem basischen Chlorid noch Alkohol anhaftet, vielleicht in Form von Äthoxylgruppen, die einen kleinen Teil der Hydroxylgruppen ersetzen. Durch Zusatz von Pyridin und Salzsäure zu der alkoholischen Lösung dieses Körpers erhält man wieder das ursprüngliche Oxychlorid zurück.

0,0803 g Sbst. 0,0382 g $Mo\,O_3$
0,1548 g Sbst. gaben 0,1252 g CO_2 und 0,0404 g H_2O
0,1635 g Sbst. „ 7 ccm N_2 (13° 713 mm)
0,1276 g Sbst. „ 0,1222 g Ag Cl.

Berechnet für $Mo\,C_5\,H_8\,N_1\,Cl_2\,O_3$	Gefunden
Mo = 32,32	31,70
C = 20,20	22,05
H = 2,69	2,90
N = 4,71	4,75
Cl = 23,09	23,68

III. Verbindungen des vierwertigen Molybdäns.

Molybdänepyridinrhodanatosäure.[1])

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man zunächst genau so wie bei dem braunen Rhodanid angegeben, nur ist es natürlich zweckmäßig, zur Erzielung einer guten Ausbeute möglichst vollständig zu vierwertigem Molybdän zu reduzieren. Hat man mit Pyridin das dunkle Öl aus dem Äther ausgefällt, so scheidet man durch Erhitzen desselben mit wenig absolutem Alkohol die in diesem schwerlöslichen Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns ab, filtriert nach dem Erkalten und versetzt das Filtrat mit einer reichlichen Menge Äther. Das hierdurch ausgefällte gelbliche schwere Öl trennt man im Scheidetrichter vom Äther und löst es hierauf in verdünntem Ammoniakwasser. Filtriert man diese Lösung, die nur ganz schwach gelblich ist, und säuert dann langsam mit Salzsäure an, so erhält man einen zuerst öligen, aber schnell kristallinisch werdenden Niederschlag der gelben Säure. Wenn erneuter Zusatz von verdünnter Salzsäure keine weitere Fällung hervorruft, saugt man ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet auf Ton an der Luft. Das so dargestellte Rohprodukt enthält aber stets an Stelle von Pyridin z. T. Ammoniak. Eine ganz reine Säure erhält man durch Auflösen der rohen in verdünnter reiner Kalilauge und Wiederausfällen durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd. Die Säure scheidet sich dann allmählich in schönen gelben Kristallen ab, die sich durch Waschen mit Wasser leicht von anhaftendem Alkali befreien lassen. Nach dem Trocknen auf Ton zeigt die Substanz die Zusammensetzung der reinen Säure $[Mo(SCN)_6 Py_4] H_2$.

[1]) Nach Werners Vorschlag, Verbindungen mit 4wertigen Elementen als „e“Verbindungen zu bezeichnen.

0,2292 g Sbst. gaben 0,0442 g MoO_3
0,1795 g Sbst. „ 0,2698 g CO_2
0,1534 g Sbst. „ 0,2913 g $BaSO_4$.

Berechnet für $MoC_{26}H_{22}N_{10}S_6$	Gefunden
Mo = 12,60	12,86
C = 40,94	41,00
S = 25,20	26,07
N = 18,37.	

Die Analyse eines aus Ammoniak mit Salzsäure gefällten Produktes ergab Mo = 12,98; C = 38,07; N = 17,43 infolge des dabei eintretenden Pyridinverlustes.

Löst man die Substanz in reiner Kalilauge, so wird ein Teil des Pyridins abgespalten, die klare fast farblose Lösung zeigt starken Pyridingeruch. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird nur ein Teil (etwa 60 Prozent) wieder zurückgewonnen. Da die Säure in Wasser fast absolut unlöslich ist, kann dieser Verlust nur von einer teilweisen Zersetzung herrühren. Noch ungünstiger ist die Ausbeute, wenn man die Ausfällung mit Kohlensäure vornimmt.

Die Säure ist in Wasser, Äther und Mineralsäuren unlöslich, in Alkalien, Ammoniak und Pyridin leicht löslich. Durch Äthylalkohol wird sie momentan in ein klares gelbes Öl verwandelt, das sich in heißem Alkohol löst, beim Abkühlen aber wieder als Öl herauskommt. Vielleicht stellt das gelbe Öl den Äthylester der gelben Säure dar.

Erwärmt man die Lösung der Säure in Kalilauge, so tritt Zersetzung ein, indem Pyridin entweicht und ein dunkles Hydrat sich abscheidet. Der Komplex ist also leicht zu zerstören.

Pyridiniumsalz.

Man löst die gelbe Säure unter Erwärmen in Methylalkohol und setzt zu der nötigenfalls filtrierten Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Pyridin. Beim Abkühlen scheiden sich schöne schwefelgelbe prismatische Kristalle des Pyridiniumsalzes aus, die abgesaugt und mit pyridinhaltigem

Alkohol gewaschen werden. (Reiner Alkohol verwandelt die Kristalle momentan in eine ölige Flüssigkeit, indem er ihnen Pyridin entzieht.) Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin etc., schwer in verdünnten Mineralsäuren und in Wasser. Bei 115° schmilzt er zu einer braunen Flüssigkeit, indem er Pyridin verliert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $[Mo(SCN)_6 Py_4](H Py)_2$.

I. 0,1969 g Sbst. gaben 0,0302 g Mo O_3
II. 0,1923 g Sbst. „ 0,0297 g Mo O_3
III. 0,1926 g Sbst. „ 0,0300 g Mo O_3
I. 0,2143 g Sbst. „ 0,3646 g Co_2 und 0,0722 g H_2O
II. 0,1840 g Sbst. „ 0,3126 g Co_2 und 0,0674 g H_2O
0,1748 g Sbst. „ 28,6 ccm N_2 (16° 714 mm)
0,2210 g Sbst. „ 0,3275 g Ba SO_4.

Berechnet für $Mo C_{36} H_{32} N_{12} S_6$	Gefunden
Mo = 10,45	I. 10,23 II. 10,29 III. 10,38
C = 46,62	I. 46,40 II. 46,33
H = 3,49	I. 3,74 II. 4,07
N = 18,30	17,90
S = 20,91	20,35

Silbersalz.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man zweckmäßig vom vorerwähnten Pyridiniumsalz aus, weil dieses leicht rein zu erhalten ist. Man löst es heiß in einem Gemisch gleicher Teile Pyridin und Methylalkohol und gibt eine ebenfalls mit viel Pyridin versetzte methylalkoholische Silbernitratlösung zu. Beim Abkühlen scheiden sich in großer Menge kleine gelbe, würfelförmige Kristalle aus, die abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet werden. Das Salz ist zum Unterschied von dem später zu erwähnenden Ammoniakanalogon sehr beständig und wird auch am Licht nicht zersetzt. Zur Silberbestimmung I. wurde die Substanz zuerst einige Zeit mit warmer verdünnter Salpetersäure digeriert und das ausfallende Rhodan-

silber dann als solches zur Wägung gebracht. Bei II. wurde die Substanz zuerst durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure möglichst vollständig zerstört, das in Lösung gegangene Silber mit Salzsäure ausgefällt und das Gemisch von Rhodan- und Chlorsilber im Goochtiegel mit Chlor behandelt und als Ag Cl gewogen.

I. 0,1862 g Sbst. gaben 0,0640 g Ag SCN
II. 0,1822 g Sbst. „ 0,0519 g Ag Cl

Berechnet für Mo C_{26} H_{20} N_{10} S_6 Ag_2	Gefunden
Ag = 21,81	I. 22,21 II. 21,42

Weitere Salze dieser Säure darzustellen gelingt nicht, da sie nur bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin zu erhalten sind und die Pyridinverbindungen der in Betracht kommenden Metallsalze in Alkohol zu schwer löslich sind, um mit der Säure in glatte Reaktion zu treten.

Molybdänepyridinchlororhodansäure.

Eine eigentümliche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Lösung der Säure in Aceton. Leitet man nämlich einen lebhaften Strom von Salzsäuregas, das mit konzentrierter Schwefelsäure gut getrocknet ist, in die Lösung, so färbt sich diese bald dunkel und man erreicht nach kurzem, daß eine Probe mit Äther eine reichliche kristallinische Fällung gibt. Man mischt die ganze Lösung mit ziemlich viel Äther und läßt sie ruhig in der Kälte stehen, wobei sich an den Wänden eine rein gelbe kristallinische Masse ausscheidet. Diese Substanz läßt sich nun im Gegensatz zum Ausgangsmaterial aus Äthylalkohol, namentlich bei Zusatz von etwas rauchender Salzsäure sehr gut umkristallisieren. Man erhält sie leicht in gut ausgebildeten, bernsteingelben Kristallen vom Schmelzpunkt 142°. Die Analyse führt auf die merkwürdige Formel:

$$[Mo\,(SCN)_6\,Py_4]\,\begin{matrix}H\\H\,Py\end{matrix} + 2\,H\,Cl$$

Die Molybdänbestimmung wurde wegen der Anwesenheit von Chlorwasserstoff durch Abrauchen mit Schwefelsäure

ausgeführt. Schwefelbestimmung I. wurde nach Carius, II. durch Umrechnung aus der Gesamthalogenbestimmung, aus der auch die Chlorzahl I. ermittelt wurde, erhalten. Die Chlorbestimmung II. wurde durch Erhitzen der Substanz mit Silbernitrat und Salpetersäure auf 180° gemacht, da hierbei alles etwa gebildete Rhodansilber zerstört wird.

0,1686 g Sbst. gaben 0,0262 g MoO_3
0,2638 g Sbst. „ 0,4013 g CO_2 und 0,0738 g H_2O
I. 0,1438 g Sbst. „ 0,2037 g $BaSO_4$
II. I. 0,1996 g Sbst. „ 0,2676 g AgSCN + AgCl = 0,2079 g AgSCN und 0,0597 g AgCl
II. 0,1796 g Sbst. „ 0,0575 g AgCl.

Berechnet für $Mo C_{31} H_{24} N_{11} S_6 Cl_2$		Gefunden	
Mo	10,50		10,36
C	40,68		40,55
H	3,33		3,11
S	20,99	I. 19,88	II. 20,11
Cl	7,75	I. 7,39	II. 7,91

Das fünfte Pyridinmolekül und die zwei Moleküle Chlorwasserstoff erscheinen nur locker gebunden. Wenn man nämlich die Verbindung einige Male aus reinem Alkohol umkristallisiert, so erhält man schließlich beim Abkühlen der heißen Lösung Ausscheidung desselben gelben Öls, das aus der chlorfreien Säure mit Alkohol entsteht.

Die Bildung der Substanz wird verständlich, wenn man annimmt, daß ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials durch die Salzsäure zerstört wird, und daß sich das dadurch frei werdende Pyridin dann an der Salzbildung beteiligt.

Salze der Molybdäneammonrhodansäure.

1. Zinksalz.

Diese Salze sind den vorbeschriebenen im Aussehen ganz ähnlich und in der Zusammensetzung vollkommen analog, sie unterscheiden sich nur dadurch, daß sie an Stelle von vier Pyridingruppen vier Ammoniakmoleküle im Komplex

enthalten. Man erhält sie, indem man die ammoniakalische Lösung der Pyridinsäure mit einer Lösung des betreffenden Metallsalzes in konzentriertem Ammoniak zusammenbringt, als gelbe oder grüne Niederschläge. Das gesamte Pyridin wird dabei ganz glatt durch Ammoniak verdrängt. Unter Vermeidung des Umweges über die Pyridinsäure kann man auch die ätherische Lösung von Molybdänrhodaniden mit wäßrigem Ammoniak ausschütteln und erhält so eine schwach gelb gefärbte Lösung des Ammoniumsalzes der Ammonrhodansäure, während etwa vorhandene Rhodanide des fünfwertigen Molybdäns eine braune hydratische Fällung von Molybdänylhydroxyd geben, die abfiltriert wird und nicht weiter verarbeitet werden kann.

Der schönste Repräsentant dieser Salzreihe ist das Zinksalz, das durch Vereinigung von ammoniakalischer Chlorzinklösung mit der Lösung der Molybdänesäure in kleinen gelben Nädelchen erhalten wird. In heißem konzentriertem Ammoniak ist es ziemlich löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in prachtvollen hellgelben glänzenden Nadeln, die abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser und Alkohol äußerst schwer löslich, beim Kochen mit Wasser wird es sehr schnell zersetzt, indem Ammoniak fortgeht.

Die Molybdänbestimmung geschah in der Weise, daß die Substanz durch konzentrierte Salpetersäure in der Wärme vollständig zersetzt wurde, aus der Lösung dann mit Ammoniak und Schwefelammon Zinksulfid gefällt und abfiltriert wurde. Das braun gefärbte Filtrat enthält alles Molybdän als Sulfomolybdat und gibt mit Schwefelsäure eine braunschwarze Fällung des Sulfids. Wenn sich dieses nach längerem Erwärmen gut abgesetzt hat, so filtriert man es durch einen Goochtiegel ab und führt es in diesem durch vorsichtiges Rösten in Molybdäntrioxyd über, das gewogen wird.

Stickstoff wurde nach Dumas, Kohlenstoff wie bei allen diesen Substanzen durch Verbrennung mit vorgelegtem Bleichromat und reduzierten Spiralen bestimmt.

0,2751 g Sbst. gaben 0,0651 g MoO_3
0,2134 g Sbst. „ 0,1010 g CO_2 und 0,0656 g H_2O
0,2602 g Sbst. „ 58,6 ccm N_2 (18° 709 mm)

Berechnet für $[Mo(SCN)_6(NH_3)_4]Zn$	Gefunden:
Mo = 16,64	15,78
C = 12,49	12,91
H = 2,08	3,41
N = 24,27	24,23

Die Titration des Molybdäns in diesen Substanzen wird durch die Anwesenheit von Rhodan behindert, das so fest im Komplex sitzt, daß es durch Silbernitrat nicht glatt ausfällbar ist. Schließlich gelang es doch, dasselbe durch langes Kochen des Zinksalzes mit konzentrierter Salzsäure zu verjagen. Ich erhitzte zu diesem Zweck eine gewogene Menge Zinksalz in einem kleinen Kölbchen mit konzentrierter Salzsäure drei Stunden lang zum Sieden und leitete dabei fortwährend einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoff durch die Lösung. Da die Chloride des vierwertigen Molybdäns mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, konnte ich auf diese Weise alles Rhodan durch Chlor verdrängen und nach dem Abkühlen im Kohlensäurestrom bei Gegenwart von viel Manganosulfat mit Permanganat titrieren.

0,1380 g Sbst. verbrauchten 5,0 ccm 0,1 normal $KMnO_4$.

Berechnet für den Übergang $MoO_2 \rightarrow MoO_3$ 4,8 ccm.

Der Mehrverbrauch ist wohl auf Spuren noch nicht verflüchtigter Rhodanwasserstoffsäure zurückzuführen.

2. Nickelsalz.

Auf analoge Weise entsteht aus der blauen ammoniakalischen Nickelnitratlösung durch die gelbliche Rhodanatosäure ein apfelgrüner kristallinischer Niederschlag des Nickelsalzes $[Mo(SCN)_6(NH_3)_4]Ni$.

Vom Zinksalz unterscheidet es sich außer durch seine Farbe besonders dadurch charakteristisch, daß es auch in konzentriertem Ammoniak so schwer löslich ist, daß man es nicht umkristallisieren kann. Zur Reinigung konnten wir

daher die Substanz lediglich mit Ammoniak wiederholt auskochen, dann absaugen und mit Wasser und Alkohol waschen. Nach dem Trocknen auf Ton wurde das Salz analysiert.

Nickel wurde bestimmt, indem das Salz zuerst mit konzentrierter Salpetersäure zerstört, die entstehende Lösung mit Wasser verdünnt und dann mit Natronlauge Nickelhydroxydul gefällt wurde. Nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser wurde das Filter verascht, geglüht und das Oxyd im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Dieses wurde nochmals mit heißem Wasser ausgewaschen, wieder geglüht, reduziert und als Metall gewogen. Nur so gelingt es, alles Alkali herauszuwaschen, da es vom Hydroxyd und Oxyd hartnäckig zurückgehalten wird. In einer zweiten Portion wurden Nickel und Molybdän nach dem Abrauchen mit Salpetersäure zusammen als Oxyde gewogen und das Molybdän aus der Differenz bestimmt.

0,5080 g Sbst. gaben 0,0512 g Ni
0,4061 g Sbst. „ 0,1479 g $MoO_3 + NiO$
0,1883 g Sbst. „ 42,0 ccm N_2 (16° 725 mm)

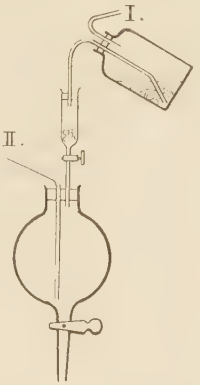
Berechnet für $MoC_6N_{10}H_{12}S_6Ni$	Gefunden
Mo = 16,84	15,86
Ni = 10,35	10,08
N = 24,56	24,78.

2. Chrom.

Oxotetrammindichromirhodanid.

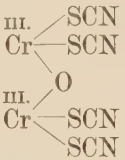
15 g Kaliumbichromat werden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und 50 cm^2 rauchende Salzsäure zugegeben; beim allmählichen Zusatz von Alkohol findet rasch Reduktion zu Chromisalz statt, durch kurzes Aufkochen werden die Hauptmengen von Aldehyd und Alkohol entfernt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in der oberen Flasche mit reinstem Zink im Kohlensäurestrom, der fortwährend bei II. eintritt,

zu Chromochlorid weiter reduziert und, wenn sie rein hellblau erscheint, durch Verbinden von I. mit dem Kippschen Apparat in den Scheidetrichter hinübergedrückt. Auf diesem Weg fließt sie durch das Trichterrohr und wird hier durch Glaswolle filtriert; Rohr II. muß natürlich dabei so hoch heraufgezogen werden, daß das untere Ende nicht in die Flüssigkeit taucht. In den Scheidetrichter hat man schon vorher 100 g Rhodanammon gebracht und mit 0,5 Liter Amylalkohol überschichtet. Man schließt nun den Hahntrichter, löst seine Verbindung mit der Reduktionsflasche, verbindet II. wieder mit dem Kippschen Apparat und kann nun das ganze Gemenge kräftig durchschütteln. Das Chromochlorid gibt mit dem Rhodanammon intensiv blaues Chromorhodanid und dies löst sich in dem Amylalkohol mit der gleichen Farbe auf. Haben sich die Schichten gut getrennt (die Trennungsfläche erkennt man der dunklen Färbung wegen kaum direkt, sondern nur an der sich dort bildenden Schlammschicht), so wird die wäßrige abgelassen, das in ihr noch enthaltene Chromorhodanid ist verloren. Nun wird das Rohr II. wieder tief eingesenkt und, nachdem der Hahntrichter geöffnet, mit dem Stickoxydapparat verbunden, der gestattet, einen lebhaften Strom mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschenen Stickoxyds einzuleiten. Die anfangs rein blaue Farbe des Amylalkohols geht allmählich in ein dunkles rotviolett über, wird dann kein Stickoxyd mehr absorbiert, so verdrängt man den Rest desselben durch einen raschen Kohlensäurestrom und kann nun den Scheidetrichter ohne Gefahr öffnen, da die Oxydation vollendet ist. Die Lösung wird dann in offner Schale auf dem Wasserbad möglichst rasch eingedampft. Wurde der Versuch mit einer ungenügenden Menge von Rhodanammon durchgeführt, so scheiden sich beim Verjagen des Amylalkohols regelmäßig grüne amorphe Massen aus,



deren weitere Verarbeitung resultatlos bleibt; nur wenn der oben angegebene große Überschuß von Rhodanammon angewendet wird, hinterbleibt nach dem Verdampfen des Amylalkohols ein rotviolettes Kristallgemisch, das neben der Chromiverbindung reichliche Mengen von Zinkrhodanid und Rhodanammon enthält. Das Gemenge wird mit verdünntem Ammoniakwasser digeriert, die Verunreinigungen gehen in Lösung, zurück bleibt ein violettrotes Kristallpulver, das scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird, um noch anhaftenden Amylalkohol zu entfernen. Zuletzt wird es aus heißem konzentriertem Ammoniak in kleinen Portionen umkristallisiert. Werden die Lösungen nur kurze Zeit in der Hitze gehalten, so scheiden sich beim Abkühlen lange glänzende dunkelviolette Kristallnadeln ab, die nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak, Alkohol und Äther, kurz auf Ton getrocknet werden.

Die Analyse[1]) der Substanz führt auf die Formel



$+ 4\ NH_3$.

I. 0,1402 g Sbst. gaben 0,0504 g Cr_2O_3
II. 0,1682 g Sbst. „ 0,0598 g Cr_2O_3
0,1728 g Sbst. „ 0,0711 g CO_2 und 0,0543 g H_2O
0,0953 g Sbst. „ 23,0 ccm N_2 (17° 720 mm)
I. 0,1074 g Sbst. „ NH_3 neutralisiert mit 9,8 ccm 0,1 n HCl
I. 0,1450 g Sbst. „ NH_3 „ „ 13,2 ccm 0,1 n HCl.

Berechnet für $Cr_2C_4N_8H_{12}S_4O$:	Gefunden
Cr = 24,80	I. 24,61 II. 24,32
C = 11,42	11,23
H = 2,85	3,45
N = 26,65	26,51
NH_3 = 16,18	I. 15,51 II. 15,48.

[1]) Die Chrombestimmung geschah einfach durch Erhitzen und Glühen

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser und organischen Mitteln, leicht in verdünnten Mineralsäuren und Laugen mit rot violetter Farbe. Konzentriertes Ammoniakwasser löst ebenfalls, beim Verdünnen dieser Lösung fällt die Hauptmenge der Substanz kristallinisch wieder aus. Die verdünnt salzsaure Lösung des Rhodanids kann unverändert bis zum Sieden gebracht werden, die Farbe der Lösung wird dabei etwas heller, beim Abkühlen nimmt sie wieder den ursprünglichen Farbton an. Bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünntem Ammoniak erfolgt meist plötzlich Ausscheidung von grünem Chromihydroxyd. Die Lösung in sehr verdünnter Salpetersäure gibt mit Silbernitrat nicht Rhodansilber, sondern es fällt eine blaßrote, chromhaltige, kolloidale Substanz, die nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Eine Verbindung ähnlicher Beschaffenheit fällt mit Sublimat, die Chrom und Quecksilber im Atomverhältnis 1 : 2 enthält.

Mit Ammoniak liefert die salzsaure Lösung allmählich das Ausgangsmaterial in kleinen Kristallen zurück, was darauf hindeutet, daß nicht der Brückensauerstoff durch die Salzsäure aufgerichtet wird, sondern nur die zwei Ammoniakmoleküle als Chlorammon weggehen. Diese Anschauung wird bestätigt durch das kryoskopische und elektrolytische Verhalten der Lösung.

0,6074 g Cr_2 O $(SCN)_4 \cdot (NH_3)_4$ wurden in 83,04 ccm 0,1 normaler Salzsäure gelöst und auf 100 ccm verdünnt. 20 g dieser Lösung gaben eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}380^0$.

Die spezifische Leitfähigkeit bei 24^0 ergab sich $\kappa = 0{,}01940\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

Aus der ersten Bestimmung folgt, daß obige Lösung 0,2028 Grammole im Liter enthält. Ist nun in derselben der Vorgang:

der Substanz bis zur Gewichtskonstanz im Porzellantigel. Kohlensäure wurde durch Verbrennung mit vorgelegtem Bleichromat und reduzierten Spiralen, Stickstoff nach Dumas, Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge bestimmt.

$Cr_2(SCN)_4O \cdot (NH_3)_4 + 4\,HCl = Cr_2(SCN)_4O + 4\,NH_4Cl$

vollständig verlaufen, so ist die Konzentration von

$[Cr_2(SCN_4)O]$	= 0,01446	Grammol	im	Liter.
$[NH_4)^{\cdot}$	= 0,05784	„	„	„
$[H]^{\cdot}$	= 0,02520	„	„	„
$[Cl]^{'}$	= 0,08304	„	„	„

Die Gesamtmolzahl also = 0,18054 im Liter. Da diese Zahl immer noch beträchtlich von der oben gefundenen abweicht, muß man annehmen, daß $Cr_2(SCN)_4O$ in der Lösung in zwei osmotisch selbständige Bruchstücke zerfallen ist. Die Gesamtmolenzahl wird dann 0,19500, was mit dem gefundenen Wert 0,2028 genügend genau übereinstimmt.

Bestätigt wird diese Annahme durch die Leitfähigkeitsmessung; die spezifische Leitfähigkeit einer Ammonchloridlösung, die 0,05784 Grammole im Liter enthält ist: $K_1 = 0{,}00750\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$,[1]) die einer 0,0252 normalen Salzsäure $K_2 = 0{,}00936\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Die Summe dieser beiden $K_1 + K_2$ wäre 0,01763, die gefundene ist um einen so bedeutenden Betrag höher, daß man annehmen muß, das Chromoxyrhodanid sei nicht als $Cr_2(SCN)_4O$ undissoziiert in der Lösung vorhanden. Das Rhodanid ist vielmehr wahrscheinlich binärer Elektrolyt; denn schreibt man ihm eine Leitfähigkeit etwa gleich der von Ammonchlorid zu, so müßte K_3 [da 0,01446 Mole $Cr_2O(SCN)_4$ im Liter gelöst sind] etwa = 0,0019 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ sein; addiert man nun die Leitfähigkeiten von Ammonchlorid, Salzsäure und $CrO(SCN)_4$ so erhält man $K_1 + K_2 + K_3 = 0{,}0190$, was mit dem gefundenen Wert 0,0194 sehr gut übereinstimmt.

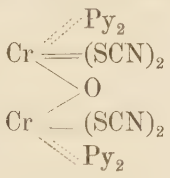
Oxotetrapyridindichromirhodanid.

Das Diaminrhodanid wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und in der Kälte langsam eine Mischung von Pyridin und Wasser unter Umschütteln zugegeben. Es fällt ein mikrokristallinischer grauvioletter Niederschlag, der mit pyridin-

[1]) Kohlrausch, Leitfähigkeit der Elektrolyte.

haltigem Wasser gewaschen und dann kurz auf Ton getrocknet wurde. Bei der Bereitung dieser Substanz ist ein Überschuß von Pyridin sorgfältig zu vermeiden, da leicht an Stelle der kristallinischen Ausscheidung eine zähe ölige erhalten wird; auch beim längeren Aufbewahren des reinen Körpers verwandelt er sich in ein zähes dunkelviolettes Öl.

Nach der Analyse hat der Körper die Zusammensetzung:



0,0908 g Sbst. gaben 0,0194 g Cr_2O_3
0,2045 g Sbst. „ 31,8 ccm N_2 (19° 717 mm)

Berechnet für $Cr_2(SCN)_4O(C_5H_5N)_2$	Gefunden
Cr = 15,57	14,63
N = 16,76	16,84.

Die Bildung dieses Körpers ist ein neuer Beweis dafür, daß in salzsaurer Lösung die beiden Ammoniakgruppen nicht mehr an Chrom gebunden sind.

Chromtripyridintetrarhodanid.

Zur Darstellung dieses hochkomplexen Salzes wählt man am besten Ammonpersulfat als Oxydationsmittel. Wie Seite 58 angegeben, wird zuerst aus 15 g Kaliumbichromat die blaue amylalkoholische Lösung von Chromoammoniumrhodanid hergestellt; dann werden der Lösung zuerst 50 g Pyridin durch den Hahntrichter zugesetzt, die eine schmutzige weiße Fällung hervorrufen, dann unter gutem Umschütteln in kleinen Portionen eine wäßrige Lösung von 50 g Ammonpersulfat. Die Oxydation beginnt sehr bald, die Mischung wird rot und erhitzt sich stark. Hierauf läßt man die farblose wäßrige Schicht ab und trennt die nunmehr luftbeständige rote Lösung von dem ungelösten dunkelroten Kristallpulver. Die weitere Aufarbeitung von Niederschlag und Lösung liefert identische

Resultate. Ersterer wird oftmals mit Sprit ausgekocht, um die beigemischten Zinkpyridinrhodanide zu entfernen, der schließlich bleibende hellrote Rückstand läßt sich am besten aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkristallisieren. Die amylalkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand wie oben behandelt.

Man erhält so auf beide Weisen hellrote, kurze Nadeln, die oft zu hexagonalen Sternchen vereinigt sind. Nach der Analyse ist die Substanz das Pyridinanalogon des Reineckeschen Salzes.

I. 0,1858 g Sbst. gaben 0,0273 g Cr_2O_3
I. 0,1916 g Sbst. „ 32,4 ccm N_2 (17° 718 mm)
I. 0,2374 g Sbst. „ 0,4010 g $BaSO_4$
II. 0,4058 g Sbst. „ 0,0604 g Cr_2O_3
III. 0,1596 g Sbst. „ 0,0230 g Cr_2O_3
IV. 0,2113 g Sbst. „ 0,0308 g Cr_2O_3
II. 0,2084 g Sbst. „ 36,0 ccm N_2 (13° 719 mm)
II. 0,2163 g Sbst. „ 0,3487 g CO_2

Berechnet für $\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_4\\Py_2\end{matrix}\right]HPy$	Gefunden
Cr = 9,98	I. 10,06 II. 10,19 III. 9,87 IV. 10,11
C = 43,68	II. 43,97
N = 18,76	I. 18,52 II. 18,68
S = 24,52	I. 23,19.

Chrom wurde stets durch Erhitzen der Substanz bis zur Gewichtskonstanz als Cr_2O_3 bestimmt. Kohlenstoff durch Verbrennen, Stickstoff nach Dumas. Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz erst nach Carius zerstört und dann nach dem Ausfällen des Chroms mit Ammoniak die Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise gefällt und gewogen.

Die mit I. bezeichneten Analysen sind mit einem Material ausgeführt, das nicht durch Oxydation mit Persulfat, sondern mit Stickoxyd gewonnen war. Ebenso wie dieses wirkt auch Jod, das auf diese Weise dargestellte Produkt wurde durch Überführung in das nächste Salz identifiziert.

Chromtetrapyridintetrarhodanid.

Durch Addition von Pyridin an das vorher beschriebene Salz entsteht die Verbindung

$$Cr(SCN)_4 Py_4$$

die sich durch ihre große Beständigkeit und ihr Kristallisationsvermögen auszeichnet. Zu ihrer Darstellung wird das Tripyridinrhodanid mit einer Mischung gleicher Teile Pyridin und Alkohol aufgekocht, in der es relativ leicht löslich ist; aus dieser intensiv gefärbten Lösung kristallisieren dann beim Erkalten wohl ausgebildete sechsseitige, glänzende Prismen von dunkelroter Farbe.

Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Analysen geschahen genau wie oben angegeben; die mit I. bezeichneten wurden mit einem Material ausgeführt, das, wie oben erwähnt, zuerst mit Jod oxydiert worden war.

I. 0,2246 g Sbst. gaben 0,0290 g $Cr_2 O_3$
II. 0,1626 g Sbst. „ 0,0210 g $Cr_2 O_3$
I. 0,1978 g Sbst. „ 0,3501 g CO_2 u. 0,0633 g $H_2 O$.
I. 0,2345 g Sbst. „ 40,0 ccm N_2 (19° 711 mm)
I. 0,1753 g Sbst. „ 0,2693 g $Ba SO_4$
III. 0,1304 g Sbst. „ 0,0164 g $Cr_2 O_3$
II. 0,1580 g Sbst. „ 0,2814 g CO_2 u. 0,0362 g $H_2 O$.

Berechnet für $Cr(SCN)_4 (C_5 H_5 N)_4$:	Gefunden
Cr = 8,65	I. 8,84 II. 8,90 III. 8.61
C = 47,92	I. 48,27 II. 48,57
H = 3,34	I. 3,56 II. 2,54
N = 18,63	I. 18,57
S = 21,29	I. 21,10.

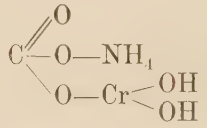
Gibt man zu der alkoholisch wäßrigen Lösung des Tripyridintetrarhodanids alkoholische Chinolinlösung, so kristallisieren lange glänzende Nadeln aus, die im äußeren dem vorerwähnten Salz $Cr(SCN)_4 Py_4$ vollkommen gleichen und auch nach der Analyse eine analoge Zusammensetzung haben.

0,1919 g Sbst. gaben 0,0219 g $Cr_2 O_3$
0,0984 g Sbst. „ 14,6 ccm N_2 (14° und 754 mm).

Berechnet für $Cr(SCN)_4 Py_3 Ch H$	Gefunden
Cr = 7,99	7,81
N = 17,20	16,62

Beim Kochen mit Alkohol dissoziieren diese beiden Verbindungen zum Teil rückwärts in das Ausgangsmaterial und Pyridin respektive Chinolin.

Basisches Chromiammoniumkarbonat.



Oxydiert man eine amylalkoholische Lösung von Chromorhodanid bei Gegenwart von wäßrigem Ammoniak mit Stickoxyd, so erhält man eine ziemlich unbeständige rote Lösung von Chromaminbasen. Beim Durchsaugen von Luft fällt aus dieser langsam ein feiner grauer Schlamm, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wird. In Wasser und Alkohol ist der Körper ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure löst er sich leicht unter Kohlensäureentwicklung mit grüner Farbe. Da der Körper nur in amorphem Zustand zu erhalten war, stimmen die Analysen nur annähernd auf die Zusammensetzung: $CO_3 \cdot NH_4 \cdot Cr(OH)_2$.

0,1880 g Sbst. gaben 0,0893 g $Cr_2 O_3$
0,2112 g Sbst. „ 0,0558 g CO_2 und 0,0679 g $H_2 O$
0,2220 g Sbst. „ 16,2 ccm N_2 (18° 717 mm).

Berechnet für $Cr C H_6 O_5 N$	Gefunden
Cr = 31,71	32,52
C = 7,32	7,20
H = 3,60	3,57
N = 8,54	7,94.

Lebenslauf.

Am 4. April 1883 bin ich, Oskar Karl Heinrich August Burger, in Kempten geboren. Meine Eltern waren der kgl. Oberkonsistorialrat D. Karl Christian Ritter von Burger und seine Frau Helene geb. Puchta. Ich gehöre der protestantischen Konfession an.

Ich besuchte neun Jahre lang das Wilhelmsgymnasium in München, das ich im Sommer 1901 mit dem Reifezeugnis verließ. Seit Herbst desselben Jahres studiere ich an der hiesigen Universität Chemie, daneben Physik und Mineralogie. Mein Verbandsexamen legte ich im Juli 1903, mein Doktorandum im Juni 1904 am chemischen Laboratorium des Staates in München ab. Seit Oktober 1904 bin ich am genannten Institut mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

von Baeyer, Roentgen, von Groth, von Seeliger, Göbel, Hofmann, Königs, Willstätter, Piloty, Dieckmann, Brunn, Sand.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern bin ich zu größtem Dank verpflichtet.